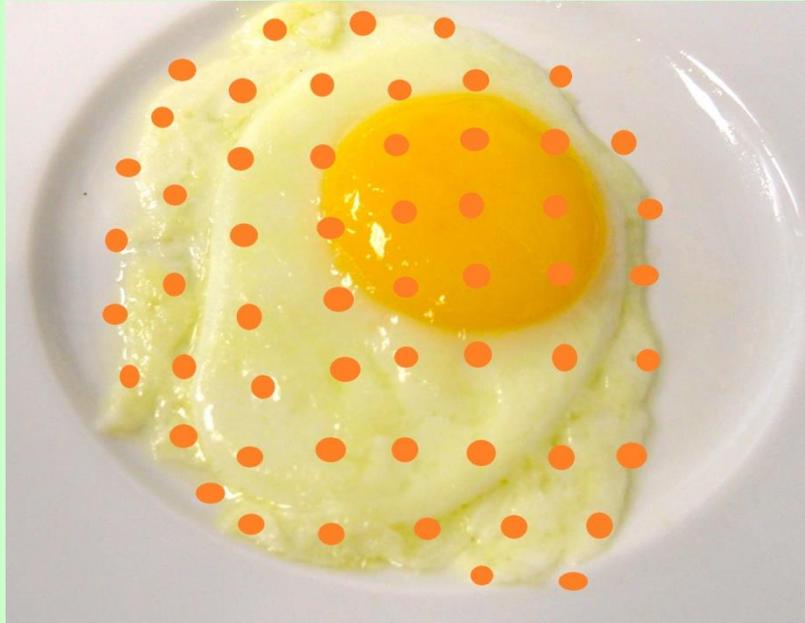


Technologies «vertes» *in situ* appliquées à l'assainissement des sols et des eaux



Présenté par

Dr. Gamsonré Christophe Somlimdou

Université du Québec à Montréal

Les chiffres...

73 %



Pourcentage de terrains contaminés aux **organiques** (système GTC)



64 %



HAM, HAP, C10-C50

700



Nombre de sites miniers abandonnés au Québec dont «au moins une cinquantaine [...] ont besoin de travaux de décontamination qualifiés de majeurs [...]

10 000



Nombre de sites sans propriétaires sur l'ensemble du territoire Canadien

Contamination organique et inorganique: problématique toujours d'actualité !

Technique classique (sol): excavation !!!



Technique classique (sol): excavation !!!

Avantages:

- Approche «facile» en terme de conceptualisation;
- Pas besoin de C.A.



Technique classique (sol): excavation !!!



Avantages:

- Approche «facile» en terme de conceptualisation;
- Pas besoin de C.A.

Désavantages:

- 6 lieux d'enfouissement sécuritaires conforme aux RESC;
- Coût de mobilisation;
- Coût en CO2;
- Impact sur les activités autour du site;
- Problème déplacé et non réglé...

Techniques *ex situ* Vs *in situ*

- Excavation = 1 à 4 millions \$
Seulement pour de petites superficies < 1ha

Parmi les techniques *in situ*:

- L'atténuation naturelle et la phytorestauration

Coûts types des technologies de traitements des sols (Atlas & Philp, 2005)

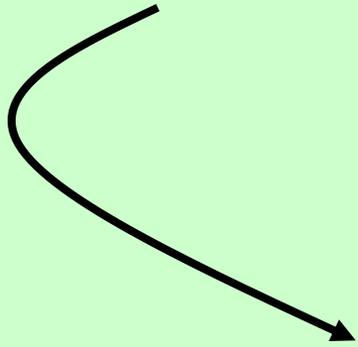
Method	Range of cost of remediation (\$US/ton of soil)
Incineration	400–1,200
Washing	200–300
Bioremediation	20–200

Remediation technique	Cost (\$US/m ³)
Thermal treatment (on-site incineration)	178–715
Excavation and disposal	53–134
Soil washing	26–71
Engineering capping	26–62
Encapsulation with geomembranes	71–107
Solidification/stabilization	17–178
In situ chemical oxidation	71–152
Bioremediation	2–268

Biorestauration *in situ*

- Coûts:
 - Varient selon le design et le mode d'opération de la technologie
 - Entre 30\$ et 100\$ par mètre cube

Technologies «vertes» in situ !!!!



Contaminants organiques et inorganiques

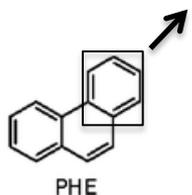


Contaminants organiques: les HAP...

Lourds

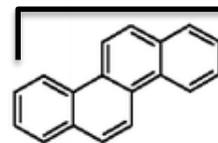
Récalcitrants !

Noyau de Benzène (HAM: C_6H_6)
Cycle aromatique

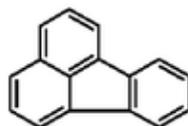


3 cycles

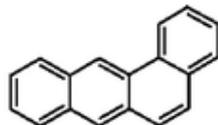
Léger



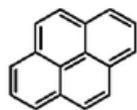
CHR



FLT

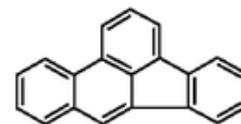


BaA

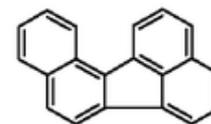


PYR

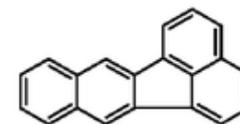
4 cycles



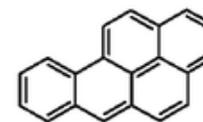
BbF



BjF



BkF



BaP

5 cycles



Adsorbés sur
les argiles

(Charrasse, 2014)



Hydrophobes

(RECORD, 2007)



Complexés par la MO

(Kukkonen, McCarthy et Oikari (1990); Achard, 2013)



Hydrophobes

(RECORD, 2007)

Hydrocarbures pétroliers

Huiles & Graisses (C₁₀-C₅₀)

- Mélanges complexes provenant de la distillation du pétrole.
- Peuvent contenir des centaines d'hydrocarbures différents, tous dans des concentrations variables et dont plusieurs sont non identifiés.
- Généralement utilisés comme carburant, lubrifiant ou diluant.

Exemples communs de C_{10} - C_{50}

- Diésel formule commune: $C_{12}H_{23}$
 - Varie de $C_{10}H_{20}$ à $C_{15}H_{28}$
- Mazout (huile à chauffage):
 - = mélange d'hydrocarbures pétroliers ayant entre 14 et 20 atomes de C;
 - Formule chimique généralement: $C_{14}H_{30}$ à $C_{20}H_{42}$;
- Kérozène (carburant en aviation):
 - Varie de $C_{10}H_{22}$ à $C_{14}H_{30}$

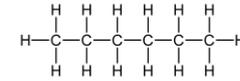
Hydrocarbures pétroliers...

Entre C₁₀ et C₂₀:

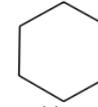
- 73% d'alcane et cycloalcanes (aliphatiques)
- 26% d'HAM
- 1% d'hétéroatomique (S, N, O)

Entre C₂₀ et C₅₀:

- 24 – 42,5% d'alcane
- 29 – 55% d'HAM et HAP
- 15 -17% d'hétéroatomiques



Hexane



Cyclohexane



(La Presse, 2013)

F1-F4:

F1: volatile

F2: extractibles légers

F3: extractibles lourds

F4: extractibles extrêmement lourds

C₆-C₁₀ (moins les BTEX); C₁₀-C₁₆ (moins le naphtalène); C₁₆-C₃₄ (moins les HAP dans la gamme); C₃₄-C₅₀

(Fuhr, 2008; CCME, 2001)

Partition du contaminant

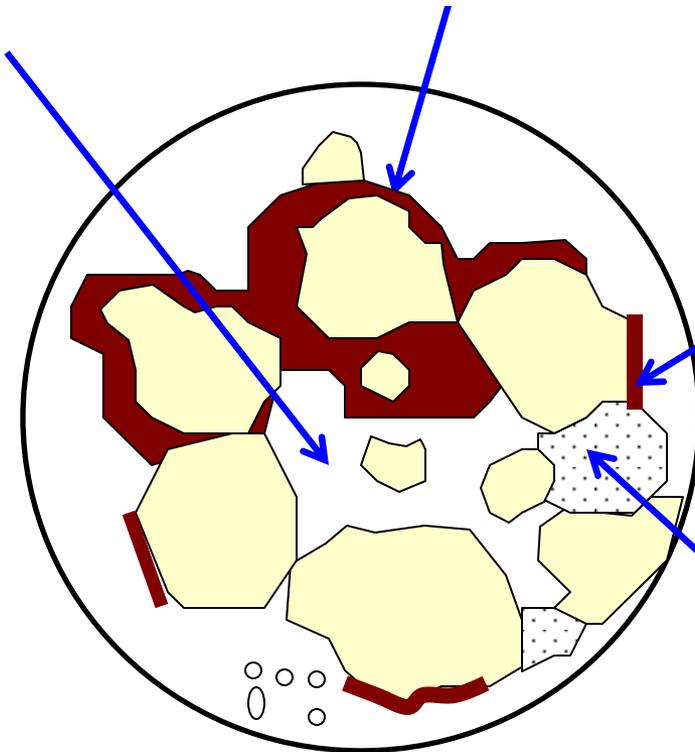
(ITRC, 2005)

1. Vapeurs dans les pores

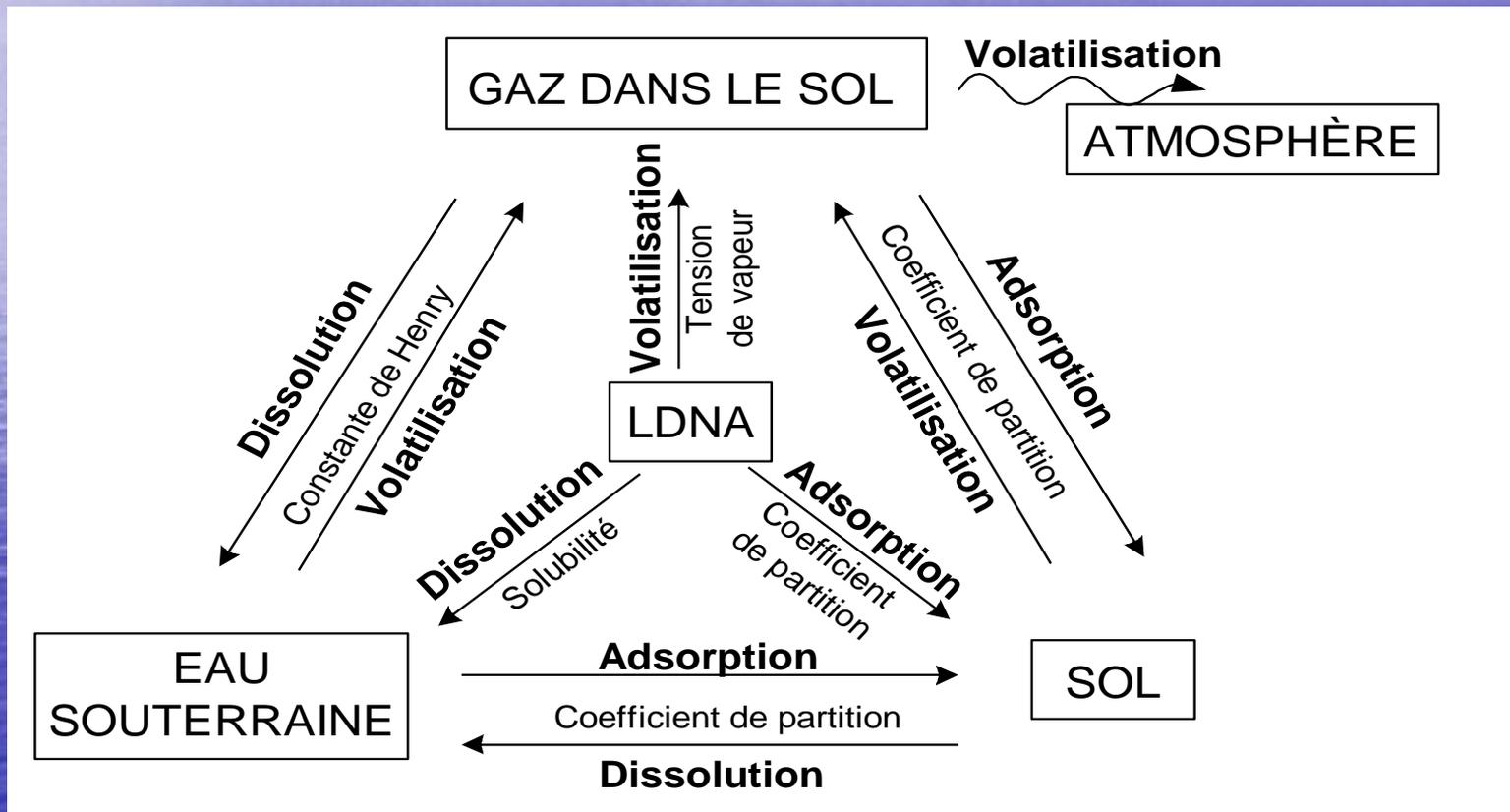
2. LPNA

3. Adsorbé sur les particules du sol

4. Dissout dans la solution du sol



Mécanismes d'équilibre des LPNA en fonction des propriétés physico-chimiques (USEPA, 2000)



OXYDATION/RÉDUCTION DES CONTAMINANTS

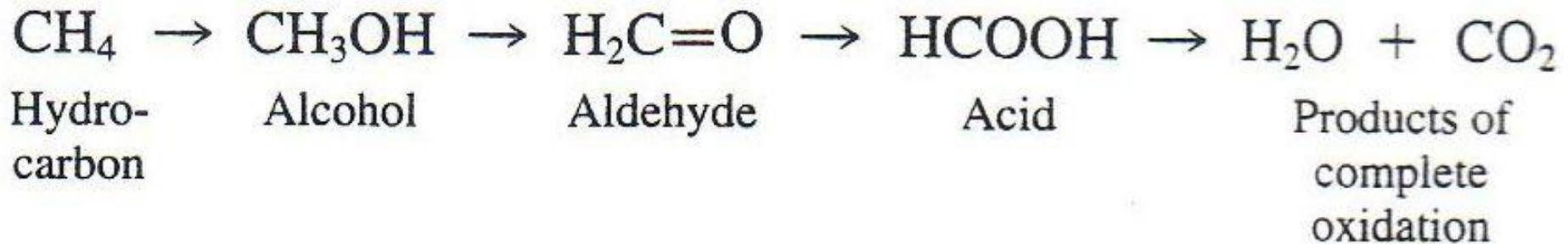
Oxydation d'un hydrocarbure pétrolier

- Oxydation du pétrole:

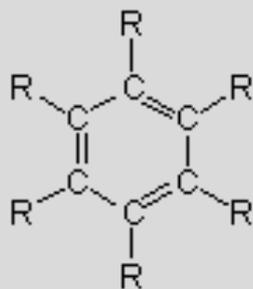
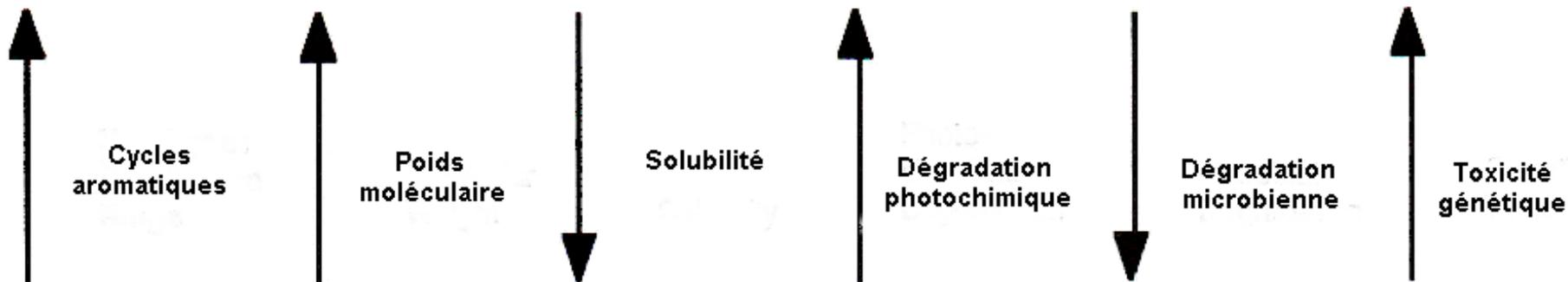


Acides organiques

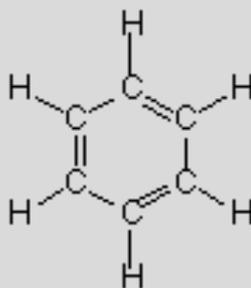
= État d'oxydation maximal d'un composé



Relations générales entre le nombre de cycles aromatiques condensés et leur propriétés respectives -



Cycle aromatique



Benzène

Exemple du benzène cycle de base

R = n'importe quel atome ou groupe chimique

OXYDATION BIOLOGIQUE

Nombre de bactéries dégradantes détectées dans un sol contaminé au diesel (Scragg, 2005)

	Bacterial count (CFU/g)	
	Diesel contaminated soil	Control soil
Heterotrophic	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^7$	$(3.6 \pm 0.7) \times 10^{10}$
Toluene-degrading	$(7.3 \pm 0.7) \times 10^4$	ND*
Naphthalene-degrading	$(5.4 \pm 1.0) \times 10^4$	ND*
Diesel-degrading	$(8.3 \pm 1.7) \times 10^5$	ND*
Total cells (acridine orange direct counts)	$(6.1 \pm 1.9) \times 10^{12}$	$(3.4 \pm 1.2) \times 10^{12}$

Biodiversité microbienne

- Bactéries
- Actinomycètes
- Champignons (mycorhizes)
- Algues
- Levures

Bactéries :

Formulations empiriques

- Bactéries = 80% H₂O + 20% matière sèche (dont 90% est organique)
- Fraction organique varie entre:
C₅H₇O₂N et C₅H₉O₃N

Biodégradation des hydrocarbures pétroliers

- Les hydrocarbures pétroliers se dégradent en milieu *aérobique* (=oxydant) beaucoup plus rapidement qu'en milieu anaérobique (=réducteur):
 - L'oxygène sert d'accepteur d'électrons;
 - L'oxygène produit des taux de biodégradation **10 à 1000 fois** plus rapide que n'importe quel autre accepteur d'électrons

Biodégradation des hydrocarbures pétroliers

- **Donneurs d'électrons**

- Le contaminant lui-même
- Organiques naturels
- Inorganiques réduits

- **Accepteurs d'électrons**

- Oxygène
- Nitrate
- Fer ferrique (Fe^{+3})
- Sulfate
- etc.

Réaction de Stœchiométrie

- Unités d'Accepteurs d'électrons terminaux (AET) par Unité de BTEX dégradées

Biodégrader 1mg/L BTEX requiert:

3.1mg/L O₂

4.8 mg/L NO₃

4.6 mg/L SO₄

Facteurs facilitant la biodégradation des contaminants organiques (Suthersan, 2002)

1. Structure moléculaire simple (semblable aux composés organiques naturels dans le sol) (Ex. BTEX);
2. Soluble dans l'eau;
3. Non-toxique;
4. Peut-être transformé par métabolisme aérobique.

Taux de dégradation

- Apport en O₂ (Aérobie Vs Anaérobie)
- Humidité (90% d'eau active)
- Apport en nutriment (C, H, O, N, P, S, ...)
- pH (autour de 7)
- Température (30 à 37°C)
- Présence d'une source d'énergie (Glucose, ...)
- Disponibilité des contaminants pour les microorganismes
- Concentrations des contaminants
- Présence de substances toxiques (ex. Métaux lourds, sels, ...)

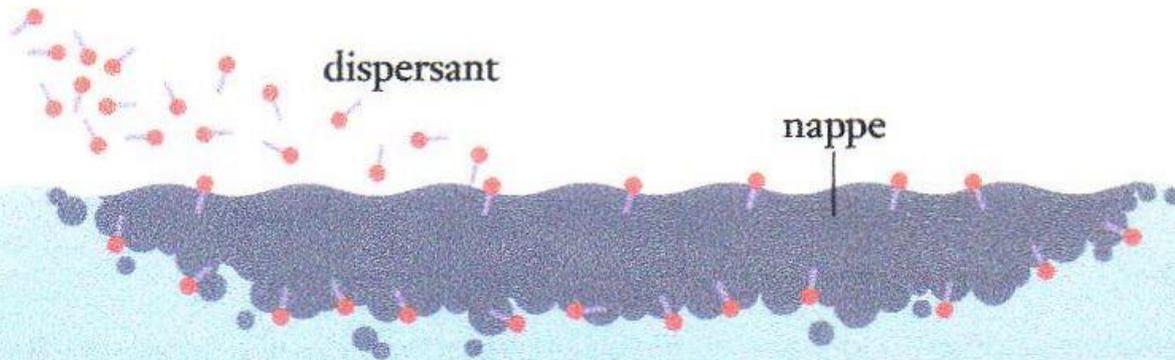
Biosurfactants

(produits des bactéries et levures) (Scragg, 2005)

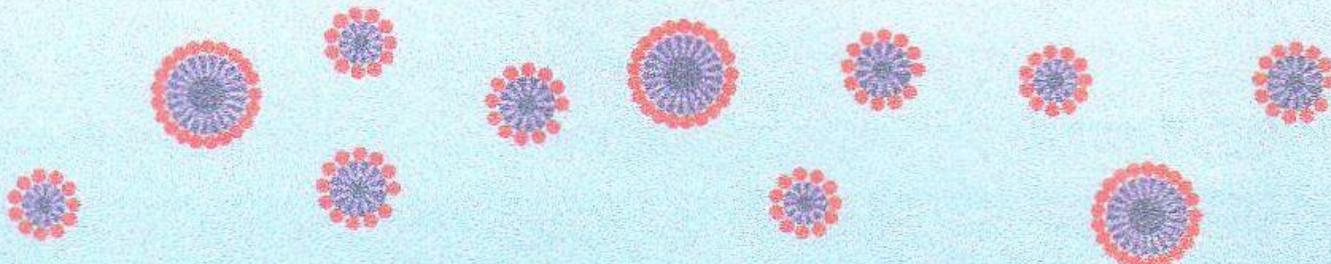
Organism	Type	Surfactant type
<i>Torulopsis bombicola</i>	Yeast	Glycolipid (sophorous)
<i>Torulopsis petrophilum</i>	Yeast	Glycolipid
<i>Candida lipolytica</i>	Yeast	Polysaccharide
<i>Candida petrophilum</i>	Yeast	Peptidolipid
<i>Candida tropicalis</i>	Yeast	Polysaccharide
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Bacterium	Glycolipid (rhamnose)
<i>Bacillus subtilis</i>	Bacterium	Lipoprotein, surfactin
<i>Rhodococcus erythropolis</i>	Bacterium	Trehalose cross-linked fatty acid
<i>Pseudomonas</i> spp.	Bacterium	Glycolipid (rhamnose)*
<i>Pseudomonas paraffineus</i>	Bacterium	Glycolipid (sucrose, fructose)

Exemple: Surfactant utilisé lors d'un déversement d'hydrocarbures en mer

1. Le tensio-actif se situe à l'interface eau/huile



2. Les hydrocarbures dispersés forment des gouttelettes stabilisées par le tensio-actif



OXYDATION CHIMIQUE

Oxydation chimique *in situ*

1. Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) + Réactif de Fenton:



2. Peroxyde de Mg ou Ca (MgO₂ ou CaO₂):



3. Ozone (O₃):



4. Permanganate (KMnO₄ ou NaMnO₄):



5. Persulfate activé (NaS₂O₈):

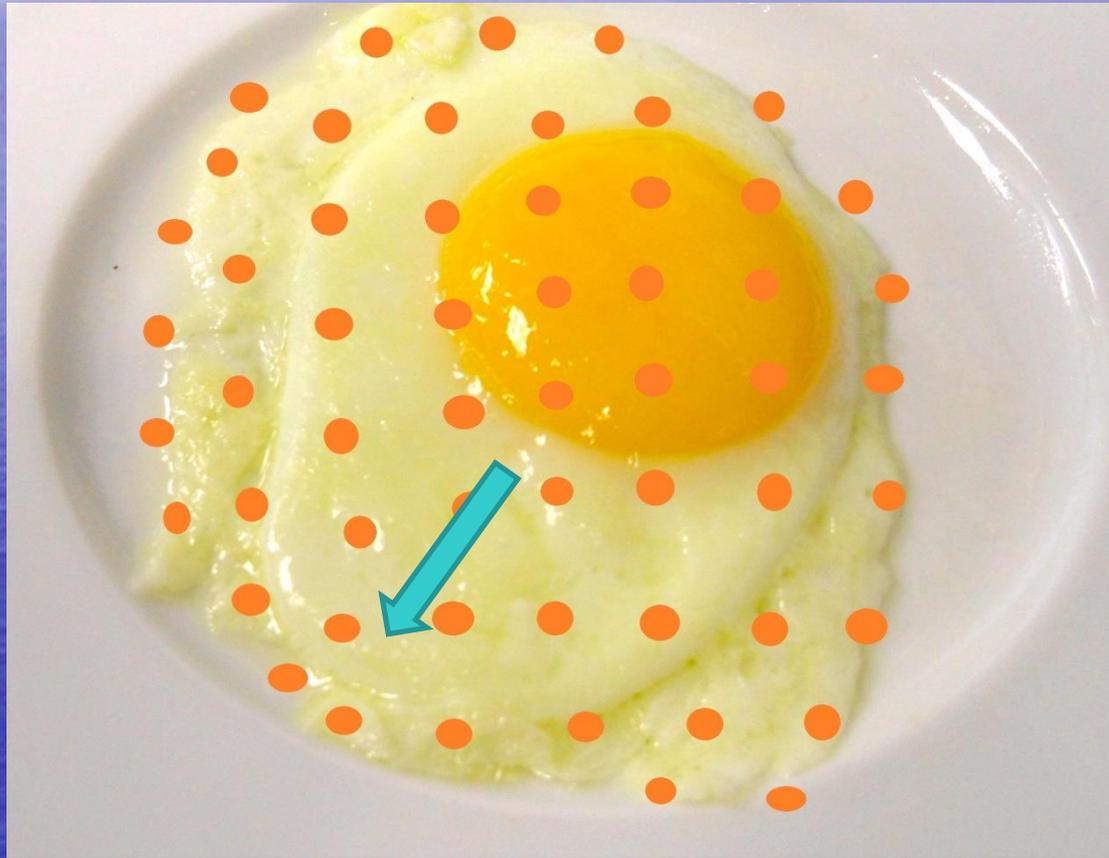


Pouvoir d'oxydation de certains produits

(Siegrist, 2011)

Produit oxydant	Formule	Volts
Peroxyde + Fenton	OH^\bullet	2,7
Persulfate activé	$\text{SO}_4^{\bullet-}$	2,6
Ozone	O_3	2,4
Persulfate	$\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$	2,1
Peroxyde	H_2O_2	1,8
Permanganate	MnO_4^-	1,7
Chlore	Cl	1,4
Oxygène	O_2	1,2

Technique de « l'œuf »



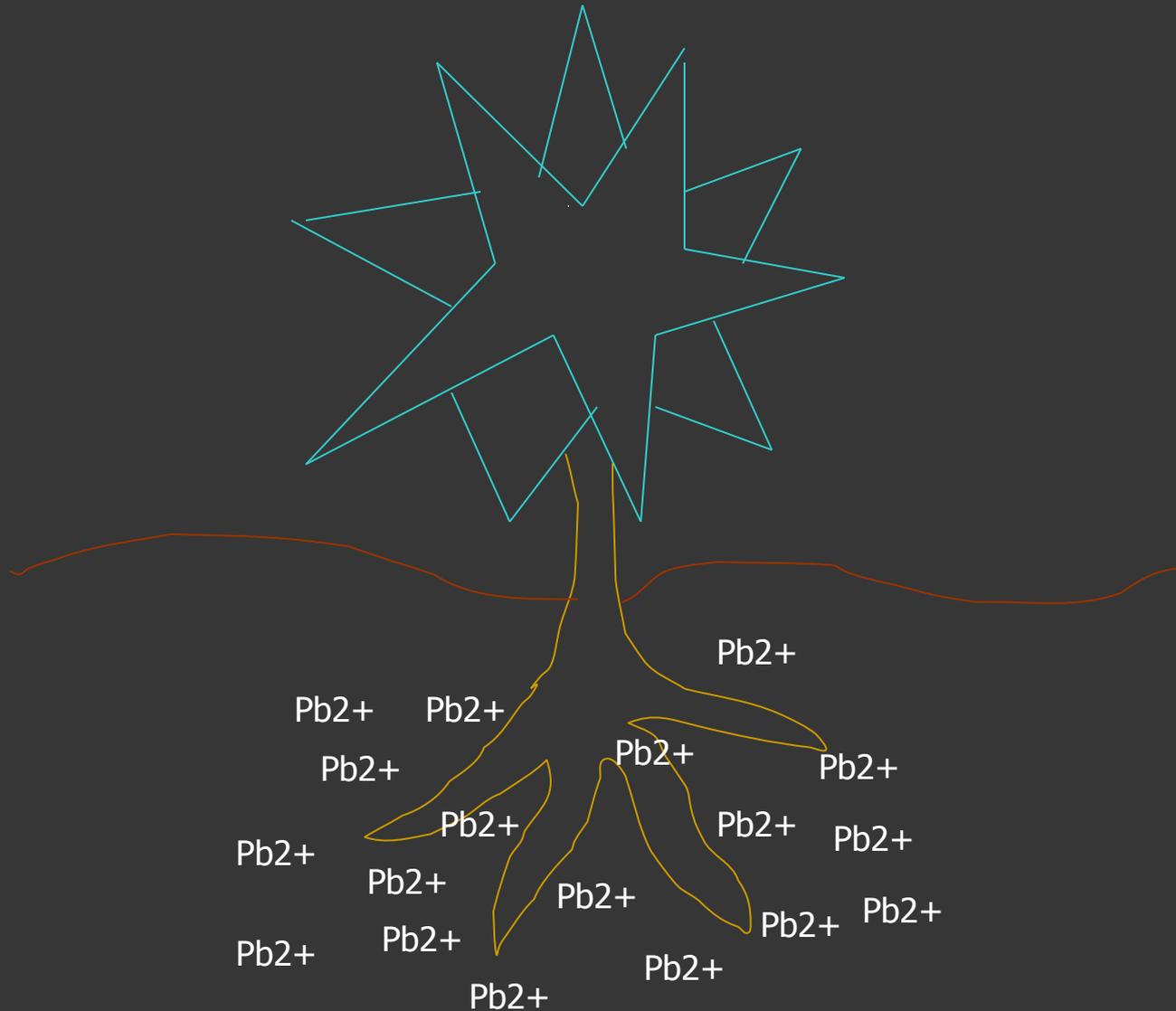
Phytorestauration

- Définition:
 - utilisation de la végétation pour l'extraction, la concentration et l'immobilisation des contaminants dans l'environnement.
- Cette définition s'applique à tous les processus biologiques, chimiques et physiques influencés par la plante pour restaurer les substrats contaminés.

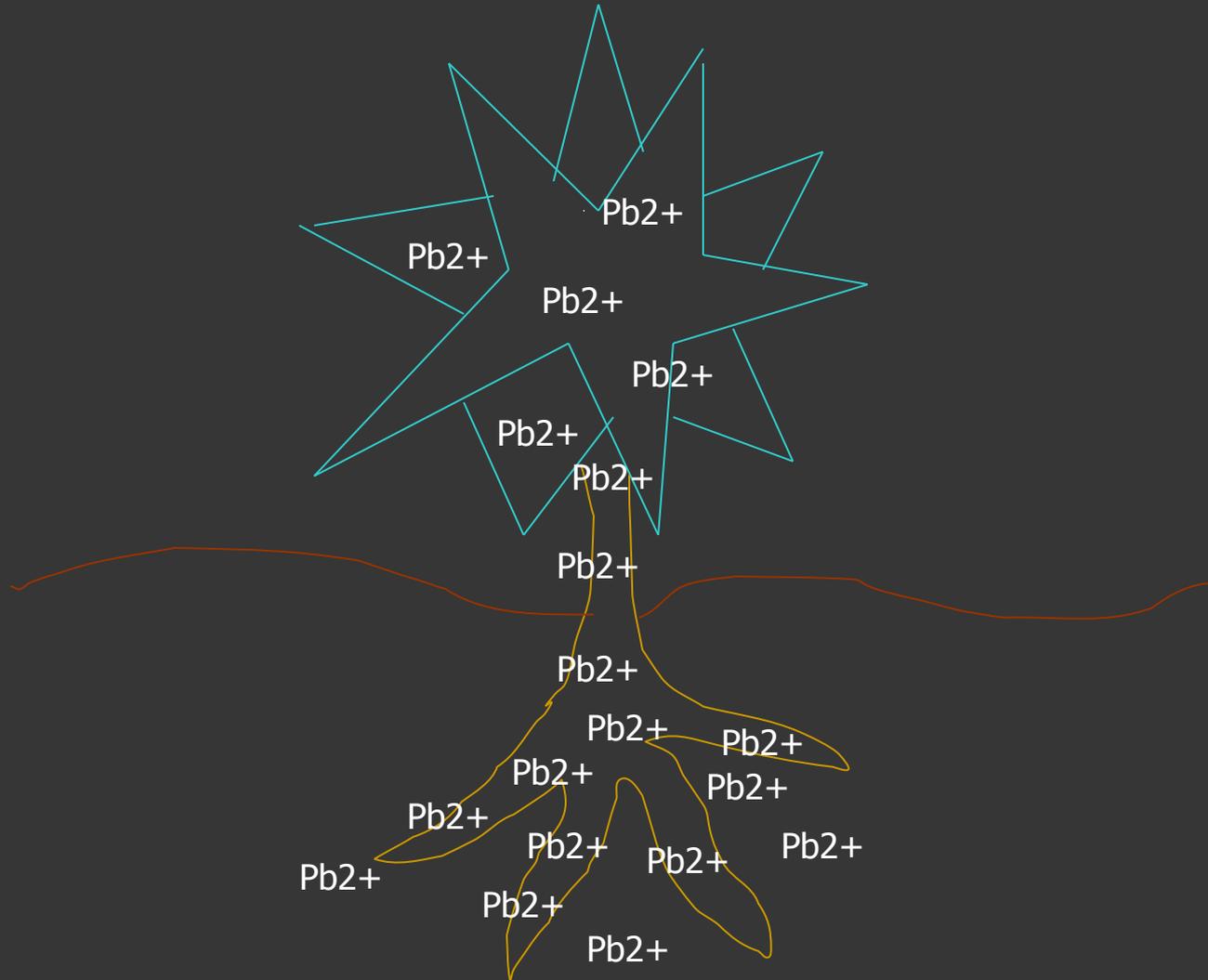
Historique

- Le concept de phytorestoration n 'est pas nouveau.
- Il y a 500 ans en Afrique Centrale, une ancienne communauté, les Kabambian, utilisait une petite plante appelée *Haumaniastrum katangense* pour trouver des gisements de Cu.

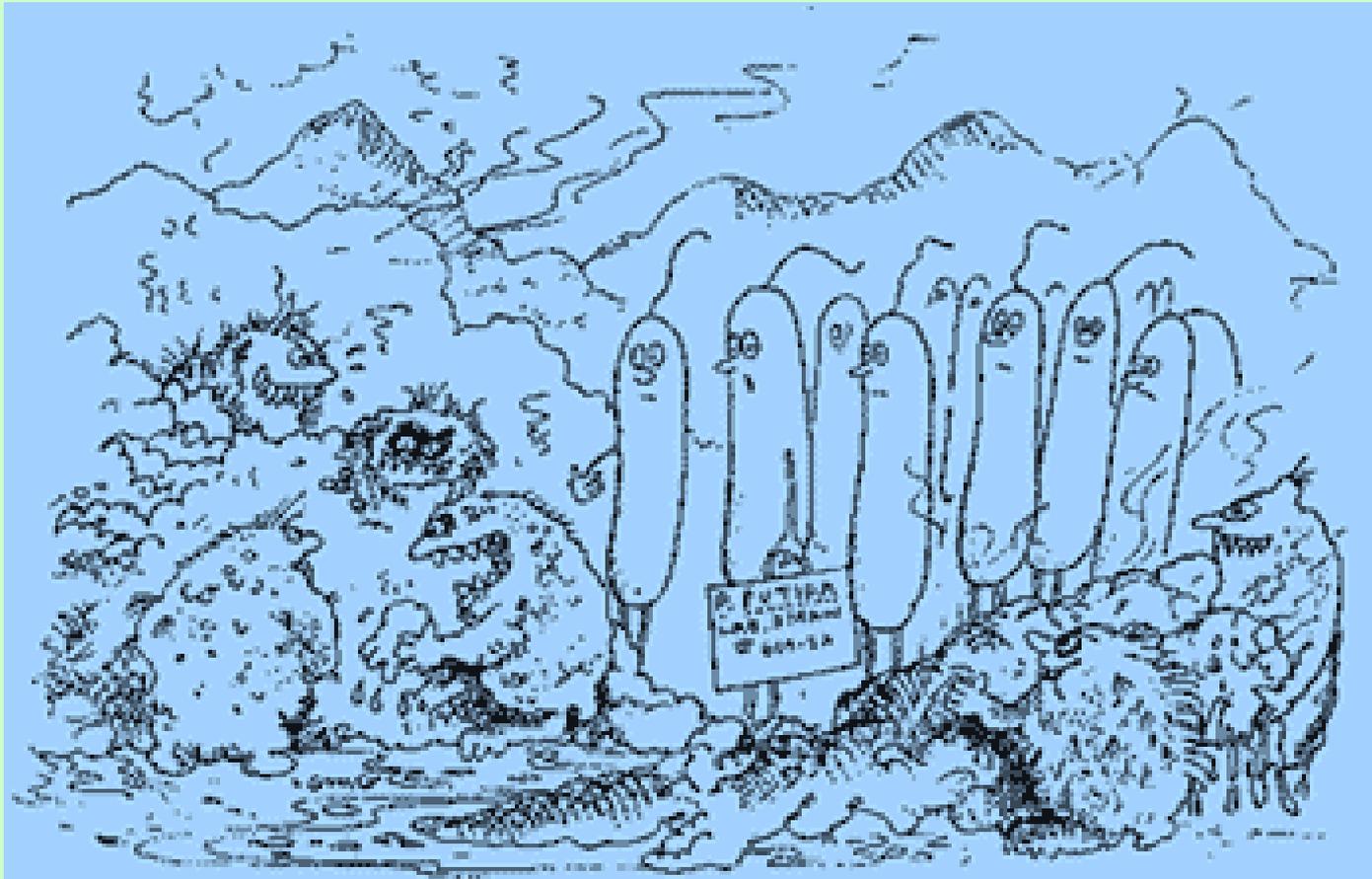
Phytoextraction



Phytoextraction



Questions?



"Oh dear! I didn't realize 'in the field' would be like this!
We should have stayed in the laboratory."