ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE EN GÉNIE DE LA CONSTRUCTION
M.Ing.

PAR
BOUGIE, STÉPHANIE

OXYDATION DES ISOMÈRES DE DICHLOROBENZÈNE À L'AIDE DU PERSULFATE DE SODIUM SOUMIS À UNE ACTIVATION THERMIQUE

MONTRÉAL, LE 9 SEPTEMBRE 2008

© Bougie Stéphanie, 2008

Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-43127-6
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-43127-6

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

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

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

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

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE

M. Jean-Sébastien Dubé, directeur de mémoire
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. François Brissette, président du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Frédéric Monette, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je désire remercier le professeur Jean-Sébastien Dubé, du département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure, pour sa supervision, son support et son expertise lors des travaux de recherche ainsi que lors de la rédaction de l'article scientifique et de ce mémoire.

Ensuite, j'aimerais souligner l'appui de mes parents depuis le début de mon cheminement scolaire ainsi que leur fierté exprimée envers moi. De plus, je tiens à remercier Patrick Guénette pour son encouragement et son soutien moral lors des nombreuses périodes de découragement.

Enfin, je veux remercier l'École de technologie supérieure pour le soutien financier obtenu grâce aux généreux donateurs.

OXYDATION DES ISOMÈRES DE DICHLOROBENZÈNE À L'AIDE DU PERSULFATE DE SODIUM SOUMIS À UNE ACTIVATION THERMIQUE

BOUGIE, Stéphanie

RÉSUMÉ

Cette étude porte sur l'oxydation chimique d'une molécule rémanente, le dichlorobenzène, par le persulfate de sodium soumis à une activation thermique en milieu aqueux et en suspension de sol (teneur en solide de 10 %). Le persulfate a été étudié afin de documenter davantage son utilisation pour l'oxydation chimique des sols contaminés. En milieu aqueux, une dégradation complète du dichlorobenzène a été observée après 6 h à 50°C et à 60°C. En suspension de sol, une dégradation de 90 % et de 100 % a été observée après 6 h à 50°C et 60°C respectivement. À 40°C, cette dégradation est de 64 % en milieu aqueux et de 26 % en suspension de sol après 6 h. L'énergie d'activation de l'oxydation du dichlorobenzène est 115 kJ/mol en milieu aqueux et 153 kJ/mol en suspension de sol. Il est plus efficace d'augmenter la température d'activation en suspension de sol qu'en milieu aqueux.

Mots clés : dichlorobenzène, persulfate, activation thermique, radical libre sulfate, oxydation chimique, cinétique.

OXYDATION DES ISOMÈRES DE DICHLOROBENZÈNE À L'AIDE DU PERSULFATE DE SODIUM SOUMIS À UNE ACTIVATION THERMIQUE

BOUGIE, Stéphanie

ABSTRACT

The chemical oxidation of a recalcitrant molecule, dichlorobenzene, with thermally activated persulfate was studied in an aqueous medium and in soil slurry (10% total solids). The use of persulfate was investigated to provide additional knowledge on its use in soil remediation. In an aqueous medium, a complete degradation of dichlorobenzene was observed at 50 and 60 °C for a reaction time of 6h. In soil slurry, a degradation of 90% and 100% was observed after 6 h at 50 and 60 °C, respectively. At 40 °C, the degradation was 64% in an aqueous medium and 26% in soil slurry. In both media, the activation energy of the reaction was 115 and 153 kJ/mol, respectively. It is more efficient to increase the activation temperature in soil slurry than in an aqueous medium.

Keywords : dichlorobenzene, persulfate, thermal activation, sulphate free radical, chemical oxidation, kinetics.

TABLE DES MATIÈRES

Page

INTRODUCTION 1
Contamination par des composés organiques semi-volatils halogénés 1
Réhabilitation des sols et des eaux souterraines contaminés par les COSV halogénés 3
Oxydation chimique in situ pour la réhabilitation des sites contaminés par les COSV halogénés 4
Contamination et sites contaminés par le DCB 5
Problématique 6
Objectifs 7
Organisation du mémoire 7

CHAPITRE 1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 9
1.1 Fonctionnement général de l'oxydation chimique in situ (OCIS) 9
1.2 Conditions d'utilisation 11
1.3 Oxydants 12
1.3.1 Peroxyde d'hydrogène 12
1.3.2 Permanganate 13
1.3.3 Ozone 13
1.3.4 Persulfate de sodium 14
1.4 Potentiel rédox 14
1.5 Comparaison des oxydants 16
1.5.1 Demande du sol en oxydant 17
1.5.2 Décomposition des oxydants 20
1.5.3 Réactivités des oxydants 22
1.6 Avantages du persulfate par rapport aux autres oxydants 24
1.6.1 Comparaison avec l'ozone et le peroxyde 24
1.6.2 Comparaison avec le permanganate 25
1.7 Chimie du persulfate 26
1.7.1 Persulfate de sodium dans une solution aqueuse 26
1.7.2 Méthodes d'activation 28
Métaux 28
Photolyse et chaleur 30
1.7.3 Oxydation de contaminants organiques par le persulfate activé par la chaleur 31
Modélisation des cinétiques de dégradation des contaminants 32
Décomposition du persulfate 33
Effet de la température 34
Effet du rapport molaire contaminant / persulfate 37
Effet de la force ionique 38

Effet du pH (acidité) 39
Effet des ions carbonate et bicarbonate 39
Effet de la structure moléculaire 40

CHAPITRE 2 MATÉRIELS ET MÉTHODES 41
2.1 Étape 1 - Décomposition du persulfate en milieu aqueux 42
2.2 Étape 2 - Demande du sol en persulfate 44
2.2.1 Échantillonnage du sol et préparation 44
2.2.2 Caractérisation physico-chimique du sol 44
2.2.3 Décomposition du persulfate dans une suspension de sol 45
2.3 Étape 3 - Oxydation chimique du DCB par le persulfate activé par la chaleur 46
2.3.1 Milieu aqueux 47
2.3.2 Suspension de sol 47
2.3.3 Analyse du persulfate et des isomères du DCB 48
2.4 Contrôle et assurance de la qualité 49

CHAPITRE 3 ARTICLE SCIENTIFIQUE 50
3.1 Introduction 50
3.1.1 Activation thermique du persulfate 52
3.1.2 Objectifs 54
3.2 Méthodes expérimentales 55
3.2.1 Matériel 55
Réactifs et solutions 55
Sol 55
Appareillage 56
3.2.2 Protocoles expérimentaux 57
3.2.3 Dispositif expérimental 59
3.2.4 Analyses 60
3.3 Résultats et discussion 60
3.3.1 Décomposition du persulfate en milieu aqueux 60
3.3.2 Demande du sol en persulfate 65
3.3.3 Oxydation du DCB en milieu aqueux 68
3.3.4 Oxydation du DCB dans une boue 70
3.3.5 Efficacité relative du traitement et température optimale 72
3.4 Conclusions 74
3.4.1 Remerciement 75

CONCLUSION 76
Originalité et contribution scientifique 78
Développements futurs 78

ANNEXE I COMPORTEMENT DU LLPNA ET DU LDPNA DANS L'ENVIRONNEMENT DE SUBSURFACE 80

ANNEXE II ARBRES DÉCISIONNELS 81

ANNEXE III PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX 84

LISTE DE RÉFÉRENCES 95

LISTE DES TABLEAUX

Page

Tableau 1.1 Potentiels rédox de divers oxydants 15

Tableau 1.2 Comparaison entre les divers oxydants 16

Tableau 1.3 Impact du SOD sur les coûts d'oxydants pour le traitement d'un aquifère contaminé par du xylène 19

Tableau 1.4 Réactivité de divers oxydants par rapport aux types de contaminant 23

Tableau 1.5 Réactivité de divers oxydants face à certains contaminants organiques volatiles 24

Tableau 2.1 Décomposition du persulfate en milieu aqueux 43

Tableau 2.2 Demande du sol en persulfate 45

Tableau 2.3 Oxydation chimique du DCB en milieu aqueux 47

Tableau 2.4 Oxydation chimique du DCB en suspension de sol 48

Tableau 3.1 Propriétés des contaminants 50

Tableau 3.2 Cinétique de décomposition du persulfate de sodium en milieu aqueux 61

Tableau 3.3 Évolution du pH lors de la décomposition du persulfate en milieu aqueux 64

Tableau 3.4 Cinétique de décomposition du persulfate dans une suspension de sol $(Na_2S_2O_8)_0$ = 10 000 mg/L 66

Tableau 3.5 Cinétique d'oxydation du dichlorobenzène (somme des trois isomères du DCB) en milieu aqueux et dans une suspension de sol 68

Tableau 3.6 Cinétique d'oxydation du dichlorobenzène (somme des trois isomères du DCB) en milieu aqueux et dans une suspension de sol 71

Tableau 3.7 Efficacité relative de l'oxydation du dichlorobenzène (somme des trois isomères du DCB) par le persulfate catalysé 72

LISTE DES FIGURES

Page

Figure 1.1 Méthode par circulation. 10

Figure 1.2 Méthode par emplacement. 11

Figure 1.3 Demande du sol en oxydant. 18

Figure 1.4 Taux de décomposition..... 21

Figure 1.5 Décomposition du persulfate à 50°C dans des suspensions de sol selon différents foc..... 34

Figure 1.6 Effet de la température sur l'oxydation du MTBE par le persulfate. $[MTBE]_0 \sim 0,06$ mM ; $[Na_2S_2O_8]_0 \sim 31,5$ mM ; pH ~ 7 ; I ~ 0,06 M. 35

Figure 1.7 Dégradation du TCE et du TCA en phase aqueuse à un rapport molaire oxydant / contaminant de 10/1 en fonction de la température..... 35

Figure 1.8 Effet de la concentration du $Na_2S_2O_8$ sur le taux de dégradation du MTBE. $[MTBE]_0 \sim 0,06$ mM ; pH ~ 7 ; T = 40°C. 37

Figure 1.9 Dégradation en système aqueux du TCE et du TCA en fonction du rapport molaire oxydant / contaminant, à des températures respectives de 40°C et 50°C. 38

Figure 1.10 Dégradation du MTBE par le persulfate catalysé par la chaleur dans l'eau souterraine et dans une solution avec tampon phosphate. $[MTBE]_0 \sim 0,06$ mM; $[Na_2S_2O_8]_0 \sim 31,5$ mM; T = 40°C..... 40

Figure 2.1 Représentation schématique de la structure méthodologique de l'étude. 42

Figure 2.2 Dispositif employé lors des essais de décomposition du persulfate.....43

Figure 2.3 Dispositif employé lors des essais d'oxydation chimique du DCB. 46

Figure 3.1 Courbe granulométrique.....56

Figure 3.2 Concentration relative du persulfate en fonction du temps en milieu aqueux [$(Na_2S_2O_8)_0$ = 10 000 mg/L]. 62

Figure 3.3 Concentration relative du persulfate en fonction du temps en milieu aqueux [$(Na_2S_2O_8)_0$ = 1 000 mg/L]. 62

Figure 3.4 Concentration relative du persulfate en fonction du temps dans une suspension de sol. 66

Figure 3.5 Relation d'Arrhenius pour l'oxydation du DCB par le persulfate en milieu aqueux et dans une suspension de sol. 70

INTRODUCTION

Contamination par des composés organiques semi-volatils halogénés

Le dichlorobenzène (DCB) fait partie de la catégorie des composés organiques semi-volatils (COSV) halogénés. Un composé semi-volatil est une substance passant aisément à l'état vapeur à des températures comprises entre 110°C et 250°C, comparativement à un composé volatil qui passent aisément à l'état vapeur à la température et à la pression ambiantes. Il est à noter que les composés semi-volatils forment des vapeurs à moindre température, mais en quantité négligeable (GTGLC, 2006). Par ailleurs, un composé organique halogéné est une substance chimique organique qui contient au moins un halogène, soit le fluor, le chlore, le brome et l'iode.

Plus spécifiquement, le DCB est un hydrocarbure aromatique monocyclique dont deux atomes d'hydrogène ont été substitués par deux atomes de chlore. Lorsque le terme DCB sera utilisé dans le présent texte, il fera référence aux trois isomères de ce composé, soit le 1,2-DCB, le 1,3-DCB et le 1,4-DCB.

Les COSV halogénés peuvent provenir de diverses sources de pollution. En effet, ceux-ci ont été retrouvés dans des sédiments marins contaminés, des champs d'épandage, des ateliers de finissage de métal et de galvanoplastie, des aires d'exercice d'incendie, des fosses à brûlage, ainsi que sur les sites de hangars d'entretien des aéronefs, de salles de préparation de pesticides et d'herbicides, d'usines de fabrication de produits chimiques et de produits de préservation du bois, d'entretien de véhicules routiers et de dégraissage aux solvants et plusieurs autres (FRTR, 2006). De plus, des fuites provenant de réservoirs de stockage de ces produits peuvent également être une source de contamination des sols et des eaux souterraines.

De façon générale, la contamination souterraine par les COSV halogénés peut se manifester en plusieurs phases. Tout d'abord, le contaminant peut être présent sous forme de vapeurs dans la zone non saturée, c'est-à-dire en phase gazeuse. Ensuite, dans la zone saturée ou non saturée, le contaminant peut être adsorbé par le sol ou encore être dissous dans l'eau souterraine selon sa solubilité (phase aqueuse). Finalement, le contaminant peut être présent sous forme de liquide en phase non aqueuse (LPNA) et ce, dans la zone saturée (phase immiscible). Également, il peut y avoir une saturation résiduelle importante en phase immiscible dans la zone non saturée. Il est à noter que les solvants halogénés tels le chlorobenzène et le DCB ont une masse volumique plus grande que celle de l'eau, ce qui fait d'eux des liquides denses en phase non aqueuse (LDPNA). Ceux-ci auront donc tendance à migrer dans la zone saturée jusqu'à la rencontre d'un horizon imperméable tel le roc. Un schéma conceptuel, présenté à l'annexe I, résume bien les différentes phases de contamination des LDPNA, tels les solvants halogénés ainsi que les phases des liquides légers en phase non aqueuse (LLPNA), tel l'essence.

Le DCB peut s'infiltrer en profondeur dans les dépôts meubles et dans les massifs rocheux fracturés. Le DCB pourra ainsi créer des sources de contamination complexes qui, étant donné sa faible solubilité, pourra contaminer de grands volumes d'eau souterraine au-delà des critères de qualité et ce, sur une longue période. Les coefficients de répartition des trois isomères qui sont présentés au tableau 3.1 laissent supposer que si la fraction de carbone organique du milieu est relativement grande, ils pourront également se lier à la phase solide du sol.

La migration souterraine des LDPNA n'est pas contrôlée par les mécanismes de transport traditionnels tels l'advection, la dispersion et la diffusion, mais plutôt par la gravité et les structures géologiques telles les fissures, les plans de litage et les failles de stratification. Ainsi, en raison de l'hétérogénéité des sols et des caractéristiques physiques du LDPNA, sa trajectoire de migration est plutôt imprévisible et est difficile à modéliser (GeoDelft, 2006).

Réhabilitation des sols et des eaux souterraines contaminés par les COSV halogénés

Déjà quelques modes de traitement *in situ* et *ex situ* permettent la réhabilitation des terrains contaminés par les COSV halogénés. La Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR, 2006) a mis en place une matrice de sélection des traitements (Treatment Technologies Screening Matrix) pour différents types de contaminants en plus d'inclure des informations sur leur durée, leur coût, leur disponibilité, etc.

Ainsi, selon cette matrice, lorsqu'il y a contamination des sols par les COSV halogénés, le traitement *in situ* ayant le meilleur rendement est le traitement thermique, c'est-à-dire l'injection d'air chaud ou de vapeur et le chauffage électromagnétique, par résistance électrique ou par radio fréquence. Le traitement thermique permet d'augmenter le taux de volatilisation du contaminant pour en faciliter son extraction. Toutefois, lorsqu'il s'agit d'excaver les sols puis de les traiter de façon *ex situ*, certaines méthodes chimiques, telles l'extraction chimique et la déhalogénation, et certaines méthodes thermiques, telles l'incinération, la pyrolyse et la désorption thermique, constituent des options démontrant un excellent rendement.

Concernant le traitement de l'eau souterraine, quatre technologies *in situ* s'illustrent, soit la bioaspiration, l'extraction multi-phase, les traitements thermiques et les barrières réactives. De plus, dans l'éventualité où il y aurait obligation de pomper l'eau contaminée, pour créer un piège hydraulique par exemple, trois méthodes *ex situ* nécessitant préalablement le pompage de l'eau sont privilégiées. Il s'agit des procédés d'oxydation avancés, l'adsorption par charbon activé et la séparation physique, par exemple la filtration et la distillation. On retrouve également le confinement à l'aide d'une barrière physique qui empêche l'eau contaminée de migrer, mais n'offre toutefois aucune réhabilitation.

Il est à noter que certaines méthodes énumérées précédemment sont soit très coûteuses (ex : déhalogénation, incinération, pyrolyse et séparation physique), soit elles ont une fiabilité plutôt réduite (ex : déhalogénation et pyrolyse) ou encore ont une durée de restauration très

longue (ex : piège hydraulique couplé à des procédés d'oxydation avancés ou d'adsorption par charbon activé et barrière réactive).

Oxydation chimique *in situ* pour la réhabilitation des sites contaminés par les COSV halogénés

L'oxydation chimique fait partie des traitements possibles pour réhabiliter les sols et l'eau souterraine contaminés par les COSV halogénés, dont fait partie le DCB. Selon le FRTR (2006), elle est considérée comme étant dans la moyenne, c'est-à-dire qu'elle a démontré une efficacité limitée. Selon la matrice de sélection des traitements (FRTR, 2006), l'oxydation chimique *in situ* (OCIS) offre :

1) une excellente disponibilité, c'est-à-dire que plus de quatre vendeurs peuvent concevoir, construire et opérer cette technologie;
2) un excellent temps de traitement, c'est-à-dire que pour un site standard, le traitement *in situ* des sols est de moins d'un an et pour l'eau souterraine, de moins de trois ans;
3) une fiabilité du système et une facilité d'entretien équivalentes à la moyenne des autres technologies efficaces;
4) un coût total dans la moyenne, soit entre 110$ US à 330 $US par tonnes métriques de sols et entre 0,79$ US et 2,64$ US par 1 000 litres d'eau.

Toutefois, il est à noter que ces informations sont applicables pour une oxydation à l'aide des trois oxydants les plus fréquemment utilisés, soit le peroxyde d'hydrogène, le permanganate et l'ozone (Suthersan, 1997). Ces oxydants, que l'on peut qualifier d'oxydants traditionnels, montrent tous certaines limites lorsqu'ils sont utilisés dans le cadre de l'OCIS. Ils sont notamment tous affectés par la demande du sol en oxydant, qui représente la perte d'oxydant au contact des agents réducteurs du sol (ex. matière organique naturelle). Le permanganate produit généralement des oxydes de manganèse insolubles qui peuvent obstruer les pores du sol et ainsi diminuer sa conductivité hydraulique. Par ailleurs, l'ozone a une solubilité limitée par son état gazeux, contrairement aux autres oxydants qui sont disponibles sous forme de solution aqueuse ou de sel.

L'OCIS offre de nombreux avantages, dont la courte durée du traitement ainsi qu'une disponibilité de plusieurs oxydants pouvant dégrader un large éventail de contaminants. L'OCIS est une technique relativement récente. Une recherche de la documentation scientifique montre qu'elle était quasi inexistante des préoccupations de la recherche en réhabilitation de sites dans la décennie 1970 à 1980. Entre 1980 et 1990, la technologie a établi ses bases lentement alors que dans les huit dernières années, le volume de la recherche portant sur l'OCIS a augmenté de manière significative.

Contamination et sites contaminés par le DCB

Le DCB se retrouve dans la fabrication d'une multitude de produits. Le 1,2-DCB est notamment utilisé comme produit intermédiaire dans la fabrication de produits chimiques destinés à l'agriculture, tels les herbicides, et il se retrouve également dans la composition de certains solvants, insecticides, désodorisants, dégraisseurs, préservatifs pour le bois, peintures, etc. (USEPA, 2005a). Le 1,3-DCB sert principalement d'agent fumigatoire, d'insecticide, de solvant et de produit intermédiaire dans la fabrication de teinture ainsi que dans les domaines agrochimique et pharmaceutique (ChemicalLAND21.com, 2005). Le 1,4-DCB se trouve sous forme de cristaux dont l'odeur caractérise plusieurs produits antimites. Il est aussi utilisé comme désodorisant pour les poubelles et les toilettes (USEPA, 2005b).

La contamination des sols et de l'eau souterraine par le dichlorobenzène n'est peut-être pas aussi importante que celle par les produits pétroliers tels les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes totaux) et les hydrocarbures pétroliers C_{10}-C_{50}, mais elle fait partie intégrante de la problématique environnementale au Québec. En effet, le Répertoire des terrains contaminés géré par le ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP) répertorie, en date du 23 janvier 2006, 19 sites dont les sols sont ou ont été contaminés par le dichlorobenzène. Selon les résultats mentionnés, seuls quatre sites ont été réhabilités alors que trois sont en voie de réhabilitation. Il est à noter que seuls les dossiers rapportés au MDDEP font partie de cet inventaire, il ne s'agit donc pas d'un inventaire exhaustif. Une recherche sur le même site a permis d'identifier, au Québec,

plus de 1000 sites contaminés par les BTEX et/ou les hydrocarbures pétroliers. Toutefois, beaucoup de technologies de traitement sont disponibles pour ces contaminants. De plus, elles sont rendues à un niveau de développement avancé, voire final, et donc, elles disposent d'un nombre intéressant de données et de résultats sur lesquels on peut se fier, alors que pour le DCB ainsi que pour les COSV halogénés en général, le nombre de technologies de traitement efficaces et matures est beaucoup moindre.

Problématique

Il apparaît que la restauration des sites dont les sols et l'eau souterraine sont contaminés par le DCB a besoin de technologies de traitement supplémentaires ou encore, mériterait l'approfondissement ou l'amélioration de celles déjà en place. Présentement, les deux seules technologies capables de traiter efficacement le DCB de manière active sont les technologies thermiques et l'oxydation chimique. Cette dernière, qui est fort intéressante, pourrait assurément être améliorée afin de pallier aux limitations des oxydants traditionnels. Le persulfate de sodium, un oxydant connus depuis déjà plusieurs décennies, mais n'ayant fait son entrée dans le monde de la réhabilitation des sites contaminés que très récemment, offre de nombreux avantages potentiels par rapport aux oxydants traditionnels. Suite à une revue exhaustive de la documentation scientifique, plusieurs articles traitant de la chimie du persulfate de sodium ont été répertoriés. Toutefois seulement trois articles portent sur une utilisation du persulfate activé par la chaleur pour le traitement des contaminants dans les sols et les eaux souterraines.

Un nombre restreint d'études disponibles sur l'oxydation de contaminants organiques dans les sols et l'eau souterraine par le persulfate catalysé ont démontré son efficacité pour trois composés, notamment le méthyl-tert-buthyléther (MTBE) (Huang *et al.*, 2002), le trichloréthylène (TCE) et le 1,1,1-trichloréthane (TCA) (Liang *et al.*, 2003). Toutefois, le peu d'études disponibles souligne un manque évident de données sur l'utilisation de cet oxydant pour le traitement par oxydation chimique des sites contaminés.

Il semble donc nécessaire de poursuivre les recherches sur le persulfate catalysé par la chaleur afin de documenter son efficacité dans le traitement des sols et des eaux souterraines contaminées par des COSV.

Objectifs

Afin de faire progresser les recherches sur l'oxydation à l'aide du persulfate de sodium soumis à une activation thermique et plus particulièrement sur les isomères de dichlorobenzène, les objectifs suivants ont été poursuivis :

1) étudier la faisabilité de cette technologie de traitement en milieu aqueux et dans une suspension de sol;
2) documenter la cinétique d'oxydation des isomères du DCB en fonction de la température dans ces deux milieux; et
3) pour un type de sol, déterminer les cinétiques de décomposition du persulfate en milieu aqueux selon la température de la solution, et la demande du sol en oxydant.

Organisation du mémoire

Ce mémoire comporte cinq chapitres et trois annexes. Il est à noter qu'un article est au cœur de ce mémoire et que les chapitres portant sur la revue bibliographique et les éléments méthodologiques visent à documenter davantage ces aspects qui n'ont pu être détaillés dans l'article pour des raisons de concision. Chaque chapitre et annexe est succinctement détaillé ci-dessous :

Introduction : Présentation de la situation générale pour les COSV halogénés et pour le DCB ainsi que la problématique et les objectifs à atteindre.

Chapitre 1 : Résume de l'état des connaissances sur les différents oxydants ainsi que sur l'oxydation chimique à l'aide du persulfate activé par la chaleur.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes utilisés lors des essais en laboratoire.

Chapitre 3 : Article scientifique intitulé «Oxydation des isomères de dichlorobenzène à l'aide du persulfate de sodium soumis à une activation thermique» qui a été publié dans la *Revue du génie et de la science de l'environnement*, le 22 juin 2007 (Bougie et Dubé, 2007).

Conclusion : Conclusion avec retour sur les objectifs visés, les résultats obtenus et les idées de recherches futures.

Annexe I : Schéma conceptuel des phases de contamination.

Annexe II : Arbres décisionnels (3) dont un porte sur le type de méthode d'application de l'oxydant à utiliser et deux, sur le choix d'oxydant à utiliser, soit l'un en fonction de la vitesse de réhabilitation du site et l'autre, en fonction du coût.

Annexe III : Protocoles complets incluant le matériel, les réactifs utilisés et les étapes à suivre.

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Fonctionnement général de l'oxydation chimique *in situ* (OCIS)

De façon générale, l'oxydation chimique consiste à injecter un agent oxydant dans un sol contaminé afin de détruire le contaminant organique présent. Lors de la décomposition par oxydation, un composé organique est transformé, par un agent oxydant, en produits finaux ayant généralement ou bien une teneur en oxygène plus grande ou bien une teneur en hydrogène plus petite que le composé d'origine (Suthersan, 1997). Les agents oxydants permettent de transformer des produits nocifs (les contaminants) en des produits inoffensifs comme l'eau et le dioxyde de carbone, par exemple. Afin d'amener l'agent oxydant vers la zone contaminée, il existe deux types de méthodes d'application. Il y a tout d'abord la méthode par circulation. Celle-ci ne force pas l'oxydant à pénétrer dans le sol. L'oxydant suit donc le sens de l'écoulement de l'eau souterraine. Cette méthode peut être divisée en deux catégories, soit les méthodes par injection seulement et celles par injection et récupération.

Dans la première catégorie, on retrouve :

- les galeries;
- les puits verticaux et horizontaux;
- les tranchées;
- l'injection directe.

La figure 1.1 présente une vue en coupe de cette la seconde catégorie qui comprend :

- les galeries et les puits;
- les tranchées;
- les puits conventionnels verticaux et horizontaux;
- les puits de recirculation.

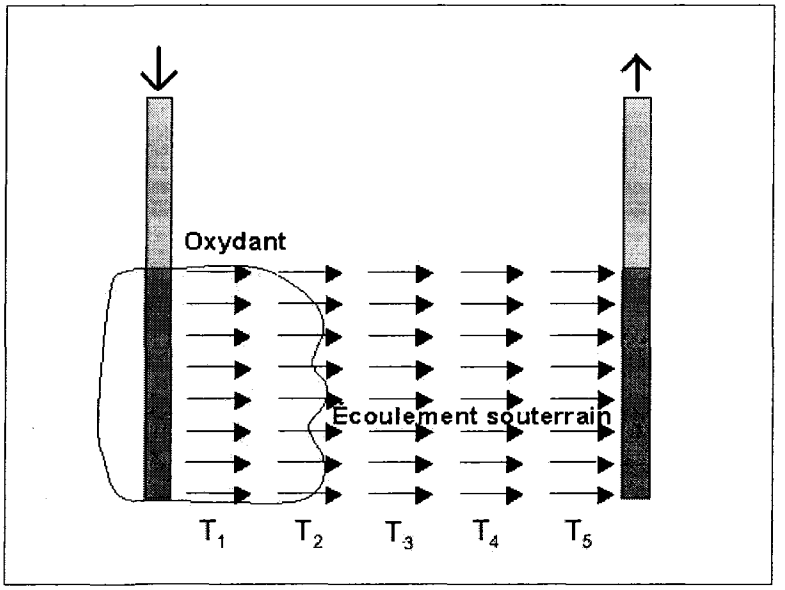


Figure 1.1 Méthode par circulation.

Adapté de Brown (2003, p. 9)

Également, il y a la méthode par emplacement qui force l'oxydant à pénétrer dans le sol, comme l'indique la figure 1.2. L'oxydant est donc dirigé tout autour du point d'injection. Cette méthode demande un certain apport d'énergie.

Les méthodes par emplacement consistent, entre autres :

- au malaxage du sol (rétrocaveuse, pelle mécanique, trancheuse, tarière, etc.);
- aux puits d'injection sous pression;
- à l'injection « geoprobe »;
- à la fracturation pneumatique ou hydraulique (création de canaux et injection directe);
- au jet par injection.

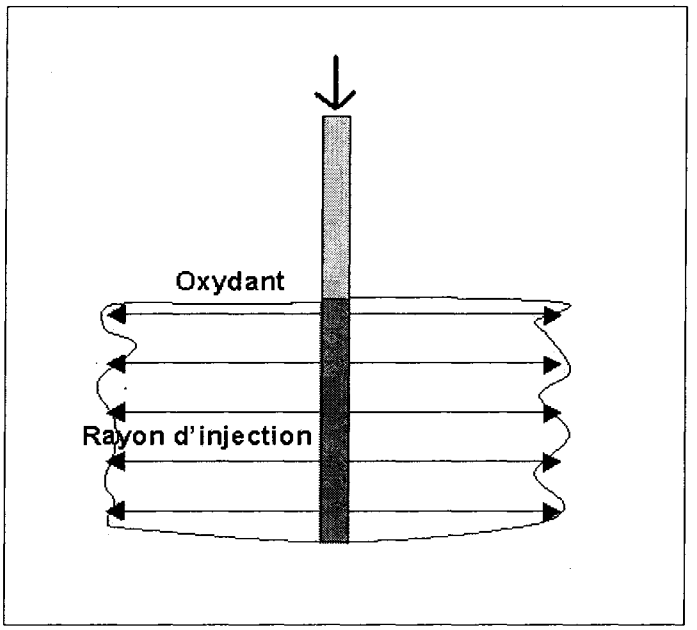


Figure 1.2 Méthode par emplacement.

Adapté de Brown (2003, p. 9)

L'annexe II présente un arbre décisionnel qui permet de guider l'ingénieur sur le type de méthode d'application à utiliser selon la demi-vie de l'oxydant ainsi que la durée prévue du traitement.

1.2 Conditions d'utilisation

L'oxydation chimique *in situ* est une méthode de décontamination qui peut être utilisée autant pour réduire la masse de contaminants dans la zone sous la source que pour traiter le panache de contamination. Ses avantages sont la rapidité des réactions ainsi que la grande variété de contaminants pouvant être oxydés. Cette méthode permet notamment de traiter les sols et aquifères affectés par les contaminants organiques bio-récalcitrants. En général, la durée du traitement est très rapide comparativement à d'autres méthodes de traitement telles que les méthodes de biodégradation. La durée peut se mesurer en jours, voire en heures, plutôt qu'en mois ou en années. De plus, l'oxydation chimique *in situ* peut être adaptée aux conditions spécifiques des sites et mise en œuvre avec de l'équipement simple et facilement accessible. Ses inconvénients sont entre autre la manutention d'une grande quantité de

produits chimiques dangereux. De plus, il y a un risque potentiel que le procédé produise des effets adverses (ex. acidité, colmatage des pores).

1.3 Oxydants

Quatre types d'oxydant sont principalement utilisés lors de l'oxydation chimique :

- le peroxyde d'hydrogène;
- le permanganate de potassium ou de sodium;
- l'ozone;
- le persulfate de sodium.

Le peroxyde d'hydrogène et le permanganate de potassium sont les deux oxydants les plus couramment utilisés pour l'oxydation *in situ*.

L'annexe II présente deux arbres décisionnels qui pourront aider l'ingénieur dans le choix d'oxydant à utiliser. L'un permet de déterminer l'oxydant requis en fonction de la durée de réhabilitation du site et l'autre, en fonction du coût.

1.3.1 Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est l'un des premiers oxydants à avoir été utilisé. On peut l'employer selon trois approches différentes. Premièrement, l'oxydation peut être effectuée avec une simple addition de solution contenant de 1 à 10% de peroxyde et une faible concentration de fer ferreux (environ 50 mg/L). Sa demi-réaction d'oxydation est la suivante :

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (1.1)$$

Deuxièmement, il y a l'approche de la chimie de Fenton qui utilise une solution contenant de 3 à 30% de peroxyde avec un catalyseur acide et du Fe(II). Ceci produit le radical

hydroxyle (OH•) qui a un potentiel rédox très élevé. La demi-réaction d'oxydation du radical hydroxyle est la suivante :

$$2OH\bullet + 2H+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad (1.2)$$

Enfin, l'approche la plus récente est la chimie de Fenton modifiée. Elle utilise un catalyseur de fer chélaté sans ajustement du pH. Ceci produit des anions hydroperoxyles ainsi que des super oxydes plutôt que le radical hydroxyle.

1.3.2 Permanganate

Deux sels de permanganate sont disponibles, soit un sel de sodium et un sel de potassium. Il n'y a aucune différence concernant la réactivité chimique des deux formes. Elles ont les mêmes potentiel rédox et demi-réaction d'oxydation puisque c'est l'ion permanganate qui constitue l'agent oxydant :

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \quad (1.3)$$

Cependant, la différence se situe au niveau de la solubilité et du coût. Le permanganate de potassium est beaucoup moins dispendieux que le permanganate de sodium, mais ce dernier possède une solubilité plus grande.

1.3.3 Ozone

L'ozone est un oxydant que l'on utilise sous forme de mélange gazeux. Bien qu'il ait un excellent potentiel rédox, l'ozone est moins utilisé pour l'oxydation chimique *in situ*, car il est souvent difficile à gérer sur le site. L'ozone doit être produit à l'aide d'un générateur dont le taux journalier de production est faible. De plus, la solubilité de l'ozone gazeux est beaucoup plus petite que celle des sels d'oxydants ou du peroxyde par exemple. La demi-réaction d'oxydation de l'ozone est la suivante :

$$O_3 + 2H+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O \quad (1.4)$$

1.3.4 Persulfate de sodium

Le persulfate de sodium n'est pas en soit un oxydant récent, mais son application pour le traitement de sites contaminés est très récente. Cependant, le persulfate doit être catalysé afin d'être efficace. La chaleur et les métaux de transition, tel le fer, sont les deux principaux catalyseurs utilisés. Le persulfate réagit avec ces catalyseurs en générant le radical sulfate ($SO_4^{-}\bullet$) qui a un potentiel d'oxydation très élevé. La demi-réaction d'oxydation du persulfate de sodium est la suivante :

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-} \quad (1.5)$$

1.4 Potentiel rédox

Le tableau 1.1 présente le potentiel rédox de divers oxydants. Le potentiel rédox mesure l'aptitude qu'a une substance (oxydant) à accepter un électron provenant d'un donneur d'électron. Plus le potentiel est élevé, plus grande est l'affinité de l'accepteur envers les électrons. En principe, plus le potentiel d'un oxydant est élevé, plus celui-ci est puissant.

Tableau 1.1

Potentiels rédox de divers oxydants
(Adapté de Liang *et al.*, 2003)

Oxydant	**Potentiel rédox E^0 (V)**
Fluor (F_2)	3,03
Radical hydroxyle (OH•)	2,70
Radical sulfate (SO_4^{-}•)	2,60
Ozone ($O_{3\,(g)}$)	2,07
Anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$)	2,01
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	1,78
Permanganate (MnO_4^{-})	1,68
Dioxyde de chlore (ClO_2)	1,57
Acide hypochloreux (HClO)	1,49
Chlore ($Cl_{2\,(g)}$)	1,36

Source : Ce tableau a été adapté de l'article scientifique publié par MM. C.J. Liang, C. J. Bruell, M.C. Marley et K.L. Sperry, *Thermally active persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurie,* p. 211. L'article a été publié dans la revue *Soil and Sediment Contamination.*

Il est à noter que ces potentiels rédox correspondent aux demi-réactions d'oxydation mentionnées précédemment, en conditions standardisées à 25°C et à l'équilibre. Ainsi, ce classement ne tient compte que du potentiel d'oxydation à l'équilibre de ces molécules et non du temps requis pour que ces réactions atteignent l'équilibre. Lors de l'oxydation chimique d'un contaminant, la connaissance de la cinétique des réactions d'oxydation est essentielle à l'évaluation de l'applicabilité d'un oxydant. Le classement des oxydants du tableau 1.1 selon la cinétique de réaction pourra être fort différent et dépendra de plusieurs facteurs, dont les concentrations respectives de l'oxydant et du contaminant, la demande naturelle en oxydant de l'aquifère, la température et la force ionique de l'eau souterraine.

Ainsi, malgré que l'anion persulfate possède un potentiel rédox plus élevé que le peroxyde d'hydrogène, il est significativement moins efficace que ce dernier, car sa cinétique d'oxydation des contaminants organiques est normalement très lente. Le peroxyde d'hydrogène et le permanganate, dont les potentiels rédox sont inférieurs à celui de l'anion persulfate, sont de meilleurs oxydants, car ils possèdent des cinétiques d'oxydation plus rapides. Cependant, l'anion persulfate peut être activé afin qu'il génère le radical sulfate qui est très réactif et qui réagit très rapidement avec la matière organique.

1.5 Comparaison des oxydants

Le tableau 1.2 propose une comparaison entre les quatre oxydants dont il a été question à la section précédente.

Tableau 1.2

Comparaison entre les divers oxydants
(Adapté de Brown, 2003)

Oxydants	**Solubilité**	**Charge massique maximale d'injection (kg/1000 L)**	**Stabilité (% perte/d)**	**$t_{1/2}$ (@ décomp. maximale - minimale)**
Peroxyde d'hydrogène	miscible	100	10 - 95+	0,42-5 jours
Permanganate de potassium	6,40%	64	0,1 - 1	50-500 jours
Permanganate de sodium	40%	400	0,1 - 1	50-500 jours
Persulfate de sodium	56%	560	1 - 3	17-50 jours
Ozone	600 mg/L	0,6	1 - 5	10-50 jours

Source : Ce tableau a été adapté de la présentation de M. Richard A. Brown, *In Situ Chemical Oxidation : Performance, Practice, and Pitfalls*, p. 21-22. La présentation a été réalisée dans le cadre du 2003 AFCEE Technology Transfer Workshop, à San Antonio (Texas), le 25 février 2003.

On constate que le persulfate de sodium possède la meilleure solubilité, ce qui permet d'obtenir une charge massique d'injection très élevée pour cet oxydant. Cependant, en ce

qui concerne la stabilité et la demi-vie, le permanganate surpasse largement les autres oxydants. Il semble toutefois que cette comparaison ait été effectuée sans tenir compte de la demande du sol en oxydant.

1.5.1 Demande du sol en oxydant

Le sol et le milieu aquifère consommeront une partie de la masse d'oxydant injectée lors d'un traitement d'oxydation chimique. Cette consommation est quantifiée par une demande potentielle en oxydant appelée aussi la demande du sol en oxydant (SOD). Cette demande dépend de la concentration du sol et de l'eau souterraine en matière organique naturelle (NOM) et en espèces inorganiques réduites, tel le Fe^{2+}. Ainsi, il est primordial de tenir compte du SOD, car ce paramètre affecte directement la quantité d'oxydant à utiliser pour une oxydation efficace du contaminant comme l'indique les équations suivantes (adapté de Brown, 2003) :

$$[Oxydant]_{requis} = [Demande\ stœchiométrique]_{contaminant} + [Demande\ du\ sol\ en\ oxydant]^{*} + [Décomposition]_{oxydant} \quad (1.6)$$

$$^{*}[Métaux]_{réduits} + [Carbone\ organique]_{oxydable} \quad (1.7)$$

La figure 1.3 montre que la demande du sol en permanganate (MnO_4) est généralement beaucoup plus importante que pour les autres oxydants. En effet, la demande du sol en permanganate est, en moyenne, dix fois plus élevée que celle en ozone ou en persulfate de sodium. Toutefois, cette dernière comparaison n'est valable que pour le persulfate non catalysé.

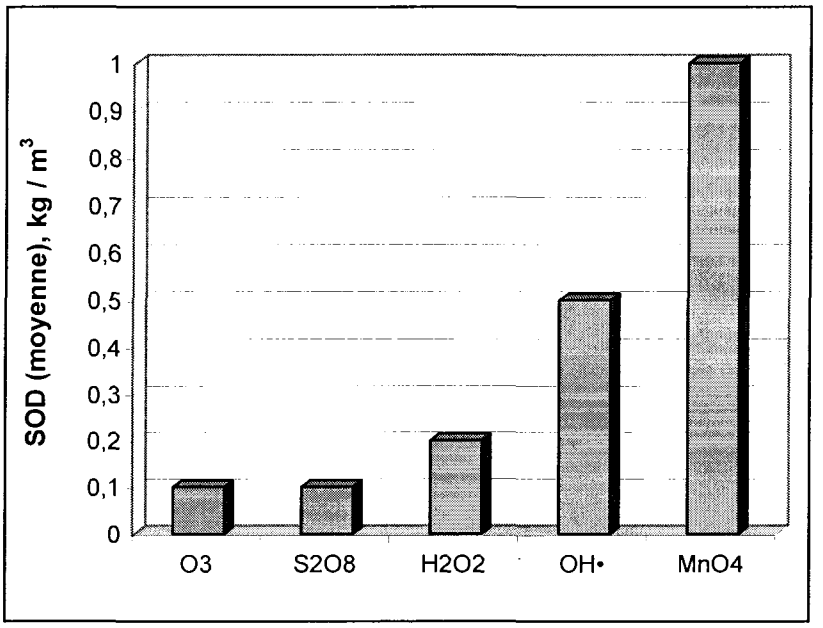


Figure 1.3 Demande du sol en oxydant.

Adapté de Brown (2003, p. 16)

Le tableau 1.3 présente une comparaison entre le persulfate de sodium non catalysé et le permanganate de potassium en ce qui concerne l'impact du SOD sur les coûts en produit chimique pour la décontamination d'un sol et d'une eau souterraine contaminés par le xylène. Cette comparaison démontre que le persulfate n'est pas affecté par le SOD. Au contraire, l'utilisation du permanganate pour décontaminer une eau contenant 10 mg/L de xylène est environ 15 fois plus coûteuse lorsque le SOD est élevé. Pour un sol ayant 50 mg/kg de xylène, le coût sera triplé pour un SOD élevé. Par contre, si la contamination s'élève à 1000 mg/kg, les coûts demeurent sensiblement les mêmes. Bien que ce tableau donne une bonne idée de l'impact du SOD, il ne constitue pas une généralisation puisqu'il est spécifique à l'oxydation du xylène.

Tableau 1.3

Impact du SOD sur les coûts d'oxydants pour le traitement
d'un aquifère contaminé par du xylène
(Adapté de Brown, 2003)

Oxydants	**Coût ($US/lb)**	**Coût en produit chimique ($US / verge^3) selon la concentration en xylène**		
		Eau	**Sol**	
		10 mg/L[a]	**50 mg/kg [b]**	**1000 mg/kg**
Persulfate de sodium, SOD faible	1,10	0,58	8,70	164,00
Persulfate de sodium, SOD élevé	1,10	0,58	8,70	164,00
Permanganate de potassium, SOD faible	1,50	0,40	3,59	92,10
Permanganate de potassium, SOD élevé	1,50	6,00	9,19	97,10

Notes: SOD faible = 0,1 g/kg, SOD élevé = 3 g/kg

[a] Selon la Politique de protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés du Québec, le critère d'eaux souterraines pour *fin de consommation* s'établit à 300 mg/L et pour la *résurgence dans les eaux de surface ou l'infiltration dans les égouts*, le critère est de 820 mg/L.

[b] Selon le Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés, le critère C+ est de 50 mg/kg.

Source : Ce tableau a été adapté de la présentation de M. Richard A. Brown, *In Situ Chemical Oxidation : Performance, Practice, and Pitfalls*, p. 20. La présentation a été réalisée dans le cadre du 2003 AFCEE Technology Transfer Workshop, à San Antonio (Texas), le 25 février 2003.

Par ailleurs, étant donné que le persulfate a un SOD faible, il s'injectera facilement et ne sera pas dégradé avant d'atteindre la zone contaminée. Cependant, lorsqu'il est activé, le SOD devient plus élevé. Ainsi, pour le persulfate, il est nécessaire de tenir compte du SOD à l'endroit où il sera activé, généralement la zone à traiter. Ceci constitue un avantage du persulfate par rapport aux autres oxydants, ceux-ci étant affectés par un SOD dès le moment de leur injection.

1.5.2 Décomposition des oxydants

Au tableau 1.2, les demi-vies de décomposition des oxydants ont été comparées selon que la décomposition était minimale ou maximale. Il serait donc important de clarifier ce qu'est cette décomposition. Tout d'abord, considérons les réactions de décomposition des oxydants suivantes (adapté de Brown, 2003) :

Radicaux hydroxyles : $$4OH\bullet \rightarrow 2H_2O + O_2 \quad (1.8)$$

Peroxyde d'hydrogène : $$4OH\bullet \rightarrow 2H_2O + O_2 + \Delta \quad (1.9)$$

(Au-dessus de 11%, il y a formation de vapeur)

Ozone : $$2O_3 \rightarrow 3O_2 \quad (1.10)$$

Persulfate de sodium : $$2Na_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2SO_4 + 2Na_2SO_4 \quad (1.11)$$

Permanganate de potassium : $4KMnO_4 + 4H^+ \rightarrow 3O_2 + 2H_2O + MnO_2 + 4K^+$ (1.12)

Par ailleurs, la figure 1.4 présente les taux de décomposition de ces mêmes oxydants. On remarque d'abord que le persulfate (S_2O_8) et le permanganate (MnO_4) sont ceux qui ont les plus faibles taux de décomposition.

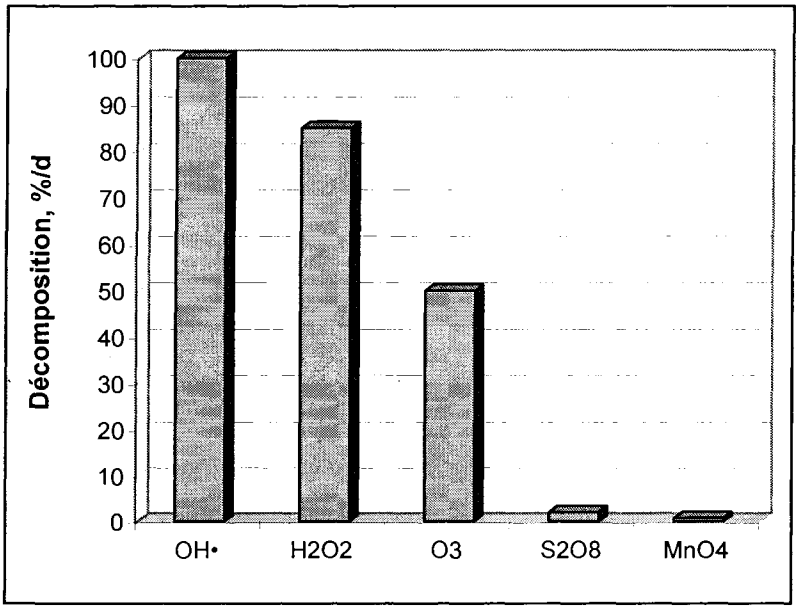


Figure 1.4 Taux de décomposition.

Adapté de Brown (2003, p. 17))

Pour expliquer la réaction de décomposition des oxydants, on peut se référer au principe de Le Châtelier et à la loi de Henry. Tout d'abord, le principe de Le Châtelier mentionne qu'une modification à un des facteurs qui détermine l'équilibre d'un système chimique provoquera un changement de façon à réduire ou contrebalancer cette modification. D'autre part, la loi de Henry formule que la quantité de gaz qui est dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle de ce même gaz au-dessus du liquide.

Il a été démontré, selon les équations (1.8) à (1.12), que de l'oxygène est toujours produit lors de la décomposition d'un oxydant. La concentration en oxygène dissous produit par la décomposition de l'oxydant est limitée par la solubilité de l'oxygène atmosphérique déterminée par la loi de Henry. Mentionnons que la concentration d'oxygène dissous dans une eau douce à l'équilibre avec l'air atmosphérique (pression absolue de 101,3 kPa et température de 25°C) est de 8,24 mg/L. Ainsi, on pourrait réécrire la réaction de dégradation du persulfate de sodium comme l'indique l'équation suivante :

$$2Na_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2SO_4 + 2Na_2SO_4 \quad (1.13)$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$PO_2$$

Puisque la concentration en oxygène dissous est limitée par la loi de Henry, l'excédent d'oxygène retournera à l'atmosphère par dégazage. L'atmosphère étant un réservoir infini pour l'oxygène provenant de la décomposition de l'oxydant, ceci crée un déséquilibre dans la réaction de décomposition. Par le principe de Le Châtelier, ceci forcera la réaction à se poursuivre jusqu'à la décomposition complète de l'oxydant à un taux donné par cette équation.

1.5.3 Réactivités des oxydants

Le tableau 1.4 dresse un aperçu de la réactivité de divers oxydants en leur attribuant une note de faible à élevée. On constate que le permanganate ne réagit pas avec le benzène et que le persulfate catalysé par la chaleur a un niveau de réactivité élevé avec tous les types de contaminant. Ce dernier semble donc avoir un bon potentiel étant donné qu'il est le plus réactif du groupe. Cependant, les résultats obtenus pour le persulfate semblent être basés sur très peu d'information.

Tableau 1.4

Réactivité de divers oxydants par rapport aux types de contaminant
(Adapté de Brown, 2003)

	B	**TEX**	**HAP**	**Phénols**	**Explosifs**	**PCB**	**Pesticides**
Peroxyde d'hydrogène (Chimie de Fenton)	E	E	M	E	M	F	F
Permanganate de potassium et de sodium	NR	E	E	E	E	F	M
Persulfate de sodium + fer	E	E	M	E	M	F	M
Persulfate de sodium + chauffage	E	E	E	E	E	E	E
Ozone	M	M	E	E	E	E	E

Légende: F = Faible M = Moyen E = Élevé NR = Non réactif

Source : Ce tableau a été adapté de la présentation de M. Richard A. Brown, *In Situ Chemical Oxidation : Performance, Practice, and Pitfalls*, p. 14. La présentation a été réalisée dans le cadre du 2003 AFCEE Technology Transfer Workshop, à San Antonio (Texas), le 25 février 2003.

Le tableau 1.5 classe dix contaminants organiques volatils (COV) selon qu'ils soient susceptibles (facilement oxydables), réticents (difficilement oxydables) et récalcitrants (pas oxydables ou oxydation extrêmement lente). On remarque que seul le persulfate de sodium catalysé par la chaleur peut facilement oxyder les dix COV.

Tableau 1.5

Réactivité de divers oxydants face à certains contaminants organiques volatiles
(Adapté de Brown, 2003)

	COV "susceptible"	**COV "réticent"**	**COV "récalcitrant"**
Peroxyde d'hydrogène (Chimie de Fenton)	PCE, TCE, DCE, VC, CB	DCA, CH_2Cl_2	TCA, CT, $CHCl_3$
Permanganate de potassium et de sodium	PCE, TCE, DCE, VC	---	TCA, CT, $CHCl_3$, DCA, CB, CH_2Cl_2
Persulfate de sodium + fer	PCE, TCE, DCE, VC, CB	DCA, CH_2Cl_2, $CHCl_3$	TCA, CT
Persulfate de sodium + chauffage	Tous les COV	---	---

Légende:
CB = Chlorobenzène
$CHCl_3$ = Trichlorométhane
CH_2Cl_2 = Dichlorométhane
CT = Tétrachlorure de carbone
DCA = Dichloréthane
DCE=Dichloroéthylène
PCE=Tetrachloréthylène
TCA = Trichloréthane
TCE = Trichloréthylène
VC = Chlorure de vinyle

Source : Ce tableau a été adapté de la présentation de M. Richard A. Brown, *In Situ Chemical Oxidation : Performance, Practice, and Pitfalls*, p. 13. La présentation a été réalisée dans le cadre du 2003 AFCEE Technology Transfer Workshop, à San Antonio (Texas), le 25 février 2003.

1.6 Avantages du persulfate par rapport aux autres oxydants

Le persulfate de sodium, chauffé ou non, offre de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants.

1.6.1 Comparaison avec l'ozone et le peroxyde

Comparé au peroxyde d'hydrogène et à l'ozone, le persulfate présente trois principaux avantages :

- le persulfate catalysé par la chaleur produit le radical sulfate ($SO_4^{-}\bullet$) qui a un potentiel rédox presque aussi élevé que celui du radical hydroxyle (OH•) produit par le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. Cependant, le radical sulfate a une demi-vie plus longue que plus stable que le radical hydroxyle (Brown, 2003);
- le persulfate non catalysé a une durée de vie souterraine significativement plus longue que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Huang *et al.*, 2002);
- la grande solubilité du persulfate ainsi que sa stabilité dans des conditions souterraines normales lui permettent d'être amené plus efficacement que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène dans la zone contaminée afin de réagir avec les contaminants (Huang *et al.*, 2002).

1.6.2 Comparaison avec le permanganate

Le persulfate possède également certains avantages face au permanganate de sodium ou de potassium :

- le persulfate chauffé est un oxydant doté d'une très grande réactivité et il est capable d'oxyder tous les contaminants organiques. Par contre, le permanganate ne réagit pas avec certains contaminants organiques volatiles (COV) tel le benzène. Ainsi, le persulfate offre l'avantage de réagir aisément avec le benzène et peut donc être utilisé lors d'un déversement d'hydrocarbure (Brown, 2003);
- le persulfate est disponible sous forme d'un sel de sodium qui a une solubilité jusqu'à 560 g/L. Les sels de permanganate de sodium et de potassium atteignent, à 20°C, une solubilité de 400 g/L et de 64 g/L respectivement. Le persulfate permet donc d'injecter dans l'aquifère une charge massique plus élevée que le permanganate (Brown, 2003);
- le persulfate non catalysé peut devenir plus économique que le permanganate lors de la décontamination des sols et aquifères avec une teneur en carbone organique total (COT) élevée. Contrairement au permanganate, le coût de décontamination à l'aide du persulfate est très peu influencé par la demande du sol en oxydant (SOD), car le

persulfate non catalysé ne réagit pas facilement avec la matière organique du sol (Brown, 2003);

- les produits obtenus suite à l'oxydation d'un contaminant à l'aide du persulfate sont complètement solubles et n'obstruent pas les pores. Par exemple, l'oxydation du TCE avec du persulfate produit de l'acide chlorhydrique (HCl) soluble dans l'eau, comparativement au permanganate qui produit des oxydes de manganèse insolubles (MnO_2) qui provoquent une diminution de la conductivité hydraulique. Les deux réactions produisent également du dioxyde de carbone (CO_2).

Tous les avantages énumérés ci-dessus nous permettent de croire que l'utilisation du persulfate catalysé par la chaleur offre de nombreuses possibilités. Depuis plus d'une cinquantaine d'années, des chercheurs se sont penchés sur la chimie du persulfate ainsi que sur son activation par la chaleur (Kolthoff et Miller, 1951; House, 1962). Par contre, parmi la documentation consultée, seulement trois publications (Huang *et al.*, 2002 ; Liang *et al.*, 2003 ; Huang *et al.*, 2005) portent sur une utilisation du persulfate activé par la chaleur pour le traitement des contaminants dans les sols et les eaux souterraines. Il semble donc nécessaire de poursuivre des recherches en ce sens afin de rendre disponible le plus d'informations possibles.

1.7 Chimie du persulfate

1.7.1 Persulfate de sodium dans une solution aqueuse

Selon l'ITRC (2005), les réactions de décomposition de l'anion persulfate varient selon la concentration en persulfate et en oxygène dissous ainsi que le pH. Les équations qui suivent démontrent l'effet du pH de la solution sur ces réactions :

$$S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (1.14)$$

(solution neutre)

$$S_2O_8^{2-} + 2H_2O + H^+ \rightarrow 2HSO_4^- + H_2O_2 \quad (1.15)$$

(solution faiblement acide, pH 3-7)

$$S_2O_8^{2-} + 2H_2O + H^+ \rightarrow HSO_4^- + HSO_5^- \quad (1.16)$$

(solution fortement acide)

$$S_2O_8^{2-} + OH^- \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{2-} + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (1.17)$$

(solution alcaline, pH>13)

Selon Kolthoff et Miller (1951), la décomposition thermique du persulfate en milieu aqueux comporterait deux types de réaction, soit celle non catalysée et celle catalysée par l'ion hydrogène. Dans le cas de la réaction non catalysée, il se produit la réaction en chaîne suivante :

$$S_2O_8^- \rightarrow 2SO_4^{-\bullet} \quad (1.18)$$

$$2SO_4^{-\bullet} + 2H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + 2HO\bullet \quad (1.19)$$

$$2HO\bullet \rightarrow H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (1.20)$$

Alors que dans le cas de la réaction catalysée par l'ion hydrogène, il se produit ce qui suit :

$$S_2O_8^- + H^+ \rightarrow HS_2O_8^- \rightarrow SO_4 + HSO_4^- \quad (1.21)$$

$$SO_4 \rightarrow SO_3 + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (1.22)$$

Il est à noter que la dominance du radical libre sulfate ou du radical libre hydroxyle dans une solution dépend du pH de celle-ci. En se basant sur les travaux de Bartlett et Cotman (1949), Kolthoff et Miller (1951) mentionnent que le persulfate activé par la chaleur produit

les deux radicaux libres en solution neutre ou alcaline. En solution acide, le radical sulfate serait dominant (Dogliotti et Hayon, 1967).

Enfin, l'équation générale de décomposition du persulfate en milieu aqueux est (Kolthoff et Miller, 1951) :

$$-d[S_2O_8^-]/dt = k_1[S_2O_8^-] + k_2[H^+][S_2O_8^-] \quad (1.23)$$

Cette équation décrit une cinétique de décomposition premier ordre dont la constante globale observée de la réaction est alors la suivante :

$$k_0 = k_1 + k_2[H^+] \quad (1.24)$$

1.7.2 Méthodes d'activation

Puisque l'oxydation par le persulfate à des températures ambiantes n'est pas efficace, plusieurs méthodes existent pour permettre sont activation. Ces méthodes permettent d'accélérer grandement le taux d'oxydation. Parmi ces méthodes, l'utilisation des métaux de transition et l'activation thermique sont les plus couramment citées comme potentiellement applicable à l'utilisation du persulfate dans un contexte d'OCIS.

Métaux

Les métaux sont des activateurs qui permettent d'initier la production du radical sulfate. Le fer (Fe^{2+}) est l'un des plus communément utilisés pour la réhabilitation environnementale, mais d'autres métaux tels le cuivre, l'argent et le manganèse peuvent également être utilisés. Selon Kislenko *et al.* (1995) cité dans ITRC (2005), la réaction radicalaire en chaîne dans le cas où le fer est l'activateur est représentée comme suit :

Réaction d'initiation («Chain-initiating reaction»)

$$S_2O_8^{-} \rightarrow 2SO_4^{-}\bullet \quad (1.25)$$

$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{-}\bullet + Fe^{3+} \quad (1.26)$$

$$S_2O_8^{-} + MH \rightarrow SO_4^{-}\bullet + M\bullet + HSO_4^{-} \quad (1.27)$$

Réaction de propagation («Chain-propagating reaction»)

$$SO_4^{-}\bullet + MH \rightarrow M\bullet + HSO_4^{-} \quad (1.28)$$

$$SO_4^{-}\bullet + H_2O \rightarrow OH\bullet + HSO_4^{-} \quad (1.29)$$

$$OH\bullet + RH \rightarrow M\bullet + H_2O \quad (1.30)$$

$$M\bullet + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{-}\bullet + HSO_4^{-} + M \quad (1.31)$$

$$SO_4^{-}\bullet + OH^{-} \rightarrow OH\bullet + SO_4^{2-} \quad (1.32)$$

Réaction de terminaison («Chain-terminating reaction»)

$$SO_4^{-}\bullet + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} \quad (1.33)$$

$$OH\bullet + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \quad (1.34)$$

$$M\bullet + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + M \quad (1.35)$$

$$2M\bullet \rightarrow \textit{Fin de la chaîne («Chain termination»)} \quad (1.36)$$

Photolyse et chaleur

La température élevée et la lumière, plus particulièrement les rayons UV, sont également un autre moyen d'initier la production du radical sulfate. Selon Berlin (1986) cité dans Huang *et al.* (2002), le radical sulfate formé par la décomposition thermique ou photolytique du persulfate peut initier une série de réactions radicalaires en chaîne qui permet de dégrader les composés organiques (M), soit :

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{-\bullet} \quad (1.37)$$

$$S_2O_8^{2-} + M \rightarrow 2SO_4^{-\bullet} + M\bullet \quad (1.38)$$

$$SO_4^{-\bullet} + H_2O \rightarrow HO\bullet + HSO_4^{-} \quad (1.39)$$

$$SO_4^{-\bullet} + M \rightarrow M\bullet + produits \quad (1.40)$$

$$HO\bullet + M \rightarrow M\bullet + produits \quad (1.41)$$

$$M\bullet + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{-\bullet} + produits \quad (1.42)$$

$$SO_4^{-\bullet} + HO\bullet \rightarrow Fin\ de\ la\ chaîne\ («Chain\ termination») \quad (1.43)$$

$$SO_4^{-\bullet} + M\bullet \rightarrow Fin\ de\ la\ chaîne\ («Chain\ termination») \quad (1.44)$$

$$2SO_4^{-\bullet} \rightarrow Fin\ de\ la\ chaîne\ («Chain\ termination») \quad (1.45)$$

$$HO\bullet + M\bullet \rightarrow Fin\ de\ la\ chaîne\ («Chain\ termination») \quad (1.46)$$

$$2HO\bullet \rightarrow Fin\ de\ la\ chaîne\ («Chain\ termination») \quad (1.47)$$

$$2M\bullet \rightarrow \textit{Fin de la chaîne («Chain termination»)} \qquad (1.48)$$

Les réactions en chaîne, obtenues suite à une activation thermique ou métallique, génèrent plusieurs autres molécules oxydantes, dont des radicaux libres organiques (M•), pouvant participer à la dégradation du composé. Ainsi, l'oxydation des composés organiques peut devenir complexe à représenter par un modèle cinétique. Un modèle cinétique global est présenté à la section 1.7.3 (éq. 1.49).

1.7.3 Oxydation de contaminants organiques par le persulfate activé par la chaleur

Seuls trois articles scientifiques ont pu être répertoriés sur l'oxydation chimique des composés organiques à l'aide du persulfate de sodium catalysé par la chaleur.

Tout d'abord, Huang *et al.* (2002) ont étudié les cinétiques de l'oxydation du méthyl-tert-butyléther (MTBE) à l'aide du persulfate de sodium activé par la chaleur dans un milieu aqueux seulement. Le MTBE est un additif de l'essence qui a été grandement utilisé aux États-Unis et qui a été classé comme substance possiblement cancérigène pour l'humain. Des essais d'oxydation ont été réalisés en bécher, à des températures variant de 20 à 50°C.

Ensuite, les travaux de Liang *et al.* (2003) ont porté sur l'étude des cinétiques d'oxydation du trichloréthylène (TCE) et du 1,1,1-trichloroéthane (TCA) à l'aide du persulfate de sodium également activé par la chaleur. Le TCE et le TCA sont des solvants chlorés utilisés comme ingrédients dans les produits nettoyants industriels. Le TCE est classé comme substance possiblement cancérigène pour l'humain et le TCA peut potentiellement causer des dommages au foie et aux systèmes nerveux et circulatoire lorsqu'il y a exposition à long terme à des concentrations d'exposition supérieures à 0,2 mg/L. Des essais d'oxydation ont été effectués en bécher, soit en système aqueux, soit en suspension de sol, à des températures variant de 20 à 60°C.

Enfin, Huang *et al.* (2005) ont investigué la dégradation de 59 composés organiques volatiles (COV) faisant partie de la liste de l'EPA SW-846 méthode 8260B, par l'oxydation chimique à l'aide du persulfate activé par la chaleur. Des essais d'oxydation en milieu aqueux ont été réalisés en bécher à des températures variant de 20 à 40°C.

Les résultats de ces trois études sont utilisés ci-dessous pour documenter l'influence des principaux paramètres contrôlant l'oxydation de composés organique par le persulfate.

Modélisation des cinétiques de dégradation des contaminants

La réaction de dégradation en milieu aqueux du MTBE, du TCE, du TCA et des COV hautement dégradables par le persulfate activé par la chaleur suit un modèle de pseudo premier ordre. L'équation générale est la suivante :

$$-dC / dt = k\,C \qquad (1.49)$$

On peut également l'exprimer ainsi :

$$ln\,(C / Co) = -k\,t \qquad (1.50)$$

où C_0 est la concentration initiale du contaminant en phase aqueuse, C est la concentration à un temps *t* et *k* est la constante de dégradation du contaminant.

Il est à noter que la constante de dégradation du contaminant est fonction de la température, de la concentration du persulfate, du pH et de la force ionique de la solution. Dans ce système, plusieurs espèces oxydantes peuvent réagir avec le contaminants : SO_4^{-}•, HO•, M•, $S_2O_8^{2-}$ et HSO_4^{-} (Huang *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2005).

Il est également à noter qu'en suspension de sol, seul le TCE suit un modèle de pseudo premier ordre. Lors de l'oxydation du TCA, un temps de décalage a été observé. Ainsi, la

dégradation du TCA dans une suspension de sol ne suit pas une cinétique de pseudo premier ordre.

Décomposition du persulfate

Selon Huang *et al.* (2005), la température influence significativement le taux de dégradation du persulfate en milieu aqueux. Par exemple, la concentration du persulfate après une période de réaction de 72 heures est passée de 0,98 g/L à 0,40 g/L à 20°C, à 0,35 g/L à 30°C et à 0,13 g/L à 40°C. Puisque aucune mesure de persulfate n'a été prise durant l'expérience, il fut impossible pour les auteurs d'obtenir les cinétiques de décomposition du persulfate.

D'autre part, selon Liang *et al.* (2003), la matière organique du sol influence le taux de dégradation du persulfate en suspension de sol. La figure 1.5 montre les concentrations du persulfate dans des suspensions de sol ayant des fractions de carbone organique (f_{OC}) différents. Le f_{OC} est un indicateur de la demande du sol en oxydant. Plus le f_{OC} est élevé, plus le taux de décomposition du persulfate augmente.

Il est à noter que les cinétiques de dégradation du persulfate pour des f_{OC} de 1,092% et 1,608% sont semblables alors qu'il y a une différence marquée entre les cinétiques pour des f_{OC} de 1,092% et 0,316%. Selon Cuypers *et al.* (2000), cité dans Liang *et al.* (2003), ceci s'explique par le fait que l'oxydation par le persulfate peut seulement enlever une portion de carbone organique du sol qui est considérée «moins persistante». Donc, les composés organiques les plus facilement oxydables contribuent significativement à la décomposition du persulfate alors que les autres sont plus réfractaires.

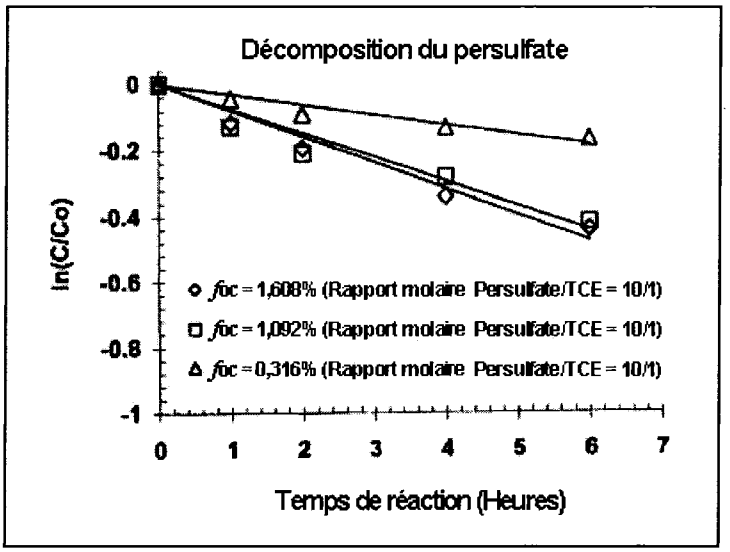


Figure 1.5 Décomposition du persulfate à 50°C dans des suspensions de sol selon différents foc.

Adapté de Liang *et al.* (2003, p. 222)

La réaction de décomposition du persulfate lorsqu'activé par la chaleur suit un modèle de pseudo premier ordre. L'équation peut s'exprimer ainsi :

$$ln\,(C / Co) = -k\,t \qquad (1.51)$$

où C_0 est la concentration initiale du persulfate, C est la concentration à un temps t et k est la constante de décomposition du persulfate.

Effet de la température

La réaction d'oxydation est significativement influencée par la température. En effet, plus la température est élevée, plus le MTBE, le TCE, le TCA et les COV hautement dégradables par le persulfate activé par la chaleur se dégradent rapidement.

Les figures 1.6 et 1.7 démontrent bien l'effet de la température sur le taux de dégradation du MTBE, du TCE et TCA.

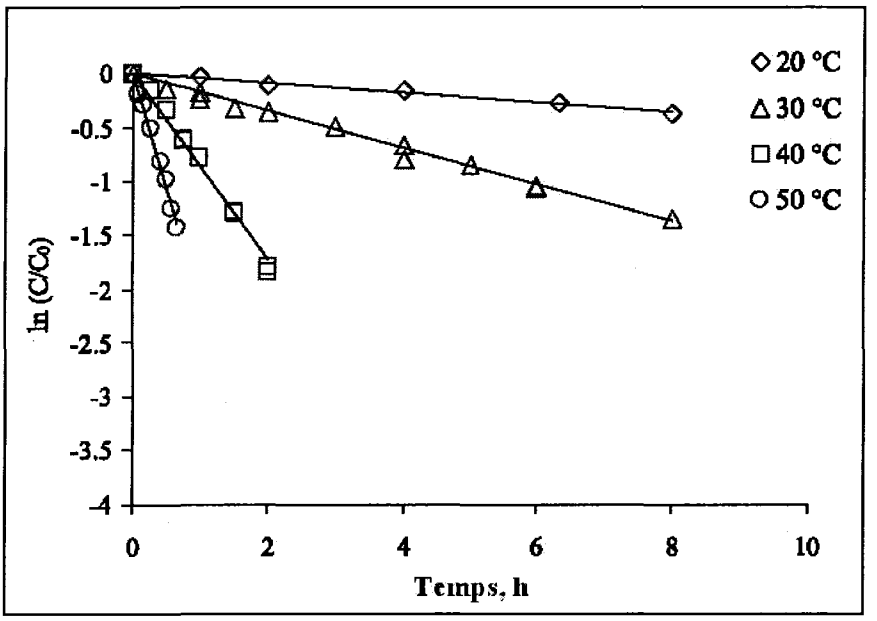


Figure 1.6 Effet de la température sur l'oxydation du MTBE par le persulfate.
$[MTBE]_0 \sim 0{,}06$ mM ; $[Na_2S_2O_8]_0 \sim 31{,}5$ mM ; pH ~ 7 ; I ~ 0,06 M.

Adapté de Huang *et al.* (2002, p. 416)

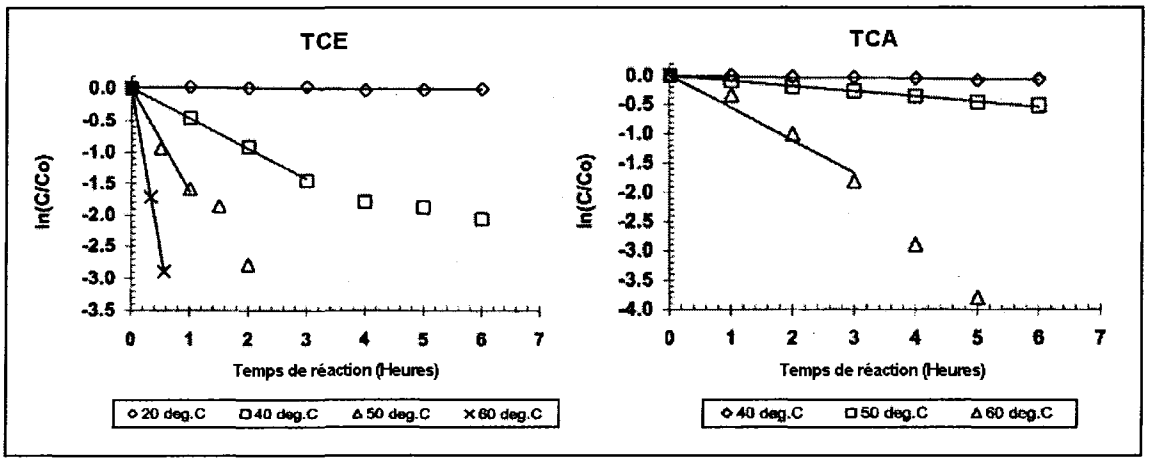


Figure 1.7 Dégradation du TCE et du TCA en phase aqueuse à un rapport molaire oxydant / contaminant de 10/1 en fonction de la température.

Adapté de Liang *et al.* (2003, p. 214-215)

L'énergie d'activation a pu être calculée à partir de l'équation d'Arrhenius et du graphique de $\ln k_1$ versus 1/T (non montré). Les résultats obtenus montre que, pour des températures entre 20 et 50°C, l'énergie d'activation de la réaction du MTBE avec le persulfate s'établi à 24,5 ± 1,6 kcal / mol (c'est-à-dire 102,6 ± 4,2 kJ/mole). Cela signifie qu'une augmentation de la température de 30 à 40°C provoquera un accroissement du taux de dégradation du MTBE par un facteur d'environ 3,7. L'équation d'Arrhenius se définie comme suit :

$$k_{obs} = A \exp(-Ea / RT) \qquad (1.52)$$

où A est le facteur de fréquence (T^{-1}), Ea est l'énergie d'activation en J/mole, R est la constante des gaz parfaits, soit 8,314 J/mole/K, et T est la température absolue en K.

Les énergies d'activation (E_a) du TCE et du TCA obtenues également à partir de l'équation d'Arrhenius et du graphique de $\ln k$ versus 1/T (non montré) sont respectivement de 97,74 ± 3,04 kJ/mole et de 163,86 ± 1,38 kJ/mole. Elles signifient qu'une augmentation de température de 10°C provoquera un accroissement de la vitesse de dégradation du TCE par un facteur d'environ 3,04 à 3,62. Pour le TCA, le facteur est encore plus élevé, soit de 5,22 à 6,49. Selon Levenspiel (1972) cités dans Liang *et al.* (2002), les réactions avec une énergie d'activation élevée sont très sensibles à la chaleur. Par conséquent, les réactions avec une faible énergie d'activation sont relativement insensibles aux variations de température.

Dans le cas du mélange de 59 COV (Huang *et al.*, 2005), environ 60% des COV ont obtenus un meilleur pourcentage de dégradation suite à l'augmentation de la température de 20°C à 30°C, puis de 30°C à 40°C. Par exemple, pour les isomères du dichlorobenzène, les pourcentages de dégradation sont passés de 19,2% à 55,3% à 63,3% (1,2-DCB), de 18,7% à 55,1% à 61,2% (1,3-DCB) et de 26,8% à 70,2% à 83,6% (1,4-DCB).

Effet du rapport molaire contaminant / persulfate

La réaction d'oxydation est également fortement influencée par la concentration de l'oxydant. Plus la concentration de l'oxydant est élevée, plus le contaminant se dégrade rapidement. Par ailleurs, les figures 1.8 et 1.9 soulignent clairement l'effet de la concentration du persulfate sur le taux de dégradation du MTBE, du TCE et du TCA en milieu aqueux.

Ces deux figures démontrent bien que les réactions se produisent plus rapidement lorsque le rapport molaire oxydant / contaminant est plus élevé.

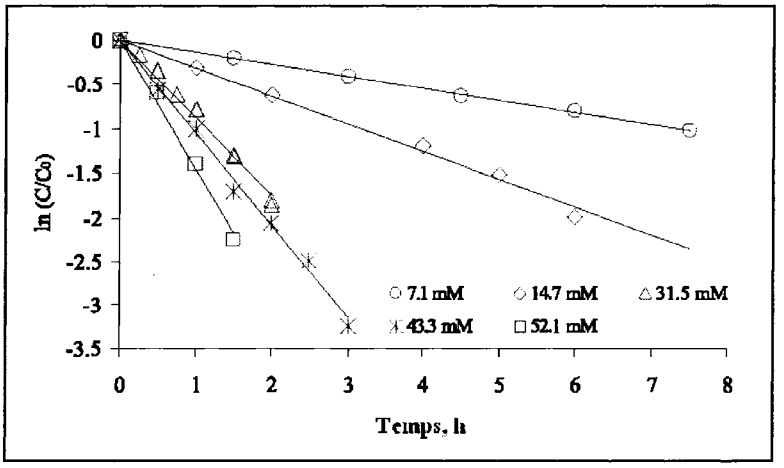


Figure 1.8 Effet de la concentration du $Na_2S_2O_8$ sur le taux de dégradation du MTBE. $[MTBE]_0 \sim 0{,}06$ mM ; pH ~ 7 ; T = 40°C.

Adapté de Huang *et al.* (2002. p. 416)

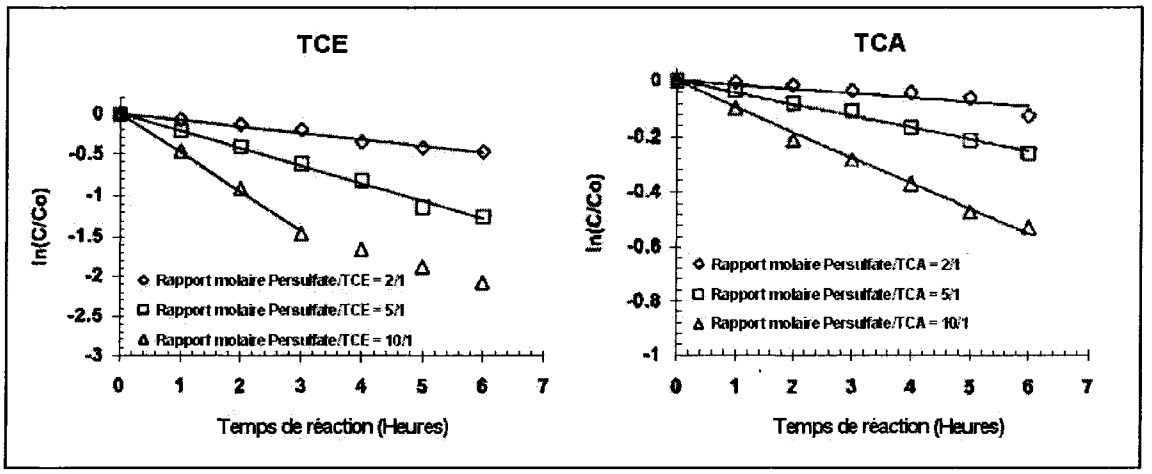


Figure 1.9 Dégradation en système aqueux du TCE et du TCA en fonction du rapport molaire oxydant / contaminant, à des températures respectives de 40°C et 50°C.

Adapté de Liang *et al.* (2003, p. 214-215)

Ces résultats montrent que des dosages en oxydant plus élevés mènent à des taux de dégradation du TCE et du TCA considérablement plus élevées. Bien que les expériences avec le TCA aient été menées à des températures plus élevées que celles pour le TCE aux rapports molaires donnés, le taux de dégradation du TCE surpasse celui du TCA. Ceci démontre bien la nature récalcitrante du TCA.

Dans le cas du mélange de 59 COV (Huang *et al.*, 2005), la majorité des COV ont subit une dégradation plus élevée à 72 heures lorsque la concentration en persulfate est passée de 1 g/L à 5 g/L. Par exemple, pour les isomères du dichlorobenzène, les taux de dégradation ont évolués respectivement de 63,3% à 91,0% (1,2-DCB), de 61,2% à 96,8% (1,3-DCB) et de 83,6% à 99,2% (1,4-DCB).

Effet de la force ionique

Le taux de dégradation du MTBE par le persulfate dépend de la force ionique. Plus la force ionique de la solution est élevée, moins le MTBE se dégrade rapidement. Ceci est principalement provoqué par la diminution de l'activité du persulfate et des autres espèces

réactives causée par la concentration ionique élevée, c'est-à-dire par l'interférence électronique (Huang *et al.*, 2002).

Effet du pH (acidité)

Le taux de dégradation du MTBE par le persulfate dépend également du pH. En fait, le taux de dégradation diminue avec l'accroissement du pH. Par exemple, la constante de dégradation (k) du MTBE est passée de 3,05 x 10^4 s^{-1} pour une solution tamponnée dont le pH initial était de 2,5 à 1,75 x 10^4 s^{-1} pour une solution tamponnée dont le pH initial était de 11,0, alors qu'à pH presque neutre (pH initial de 6,9), la constante de dégradation du MTBE est de 2,3 x 10^4 s^{-1}.

Effet des ions carbonate et bicarbonate

Une expérience avec le MTBE a été menée dans un échantillon d'eau souterraine dont le pH était de 8,2, l'alcalinité de 314 mg/L $CaCO_3$ et la concentration en carbone organique total de 2,3 mg/L. La figure 1.10 démontre bien que le taux de dégradation du MTBE est beaucoup plus lent dans l'eau souterraine que dans la solution avec tampon phosphate (pH neutre). Selon Wagler et Malley (1994) cité dans Huang *et al.* (2002), ce sont les ions carbonate et bicarbonate dans l'eau souterraine, agissant comme consommateurs de radicaux libres sulfate et hydroxyle, qui bloquent possiblement la réaction MTBE-radical.

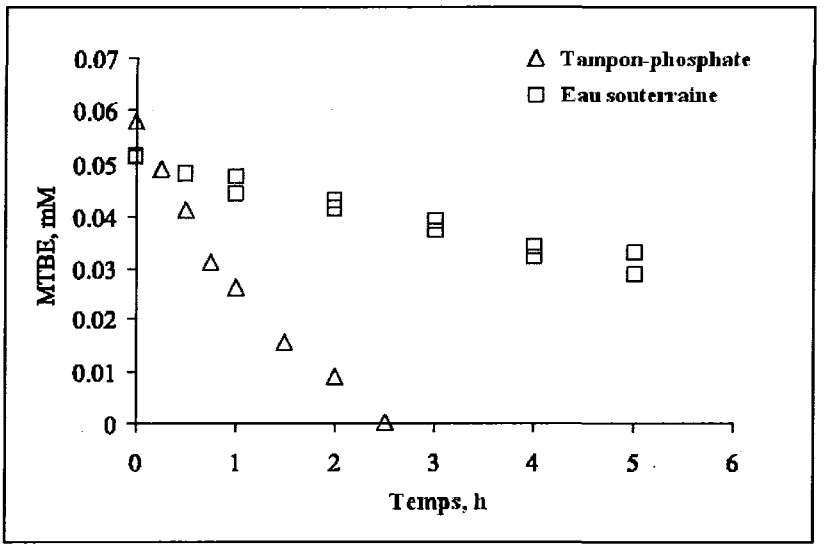


Figure 1.10 Dégradation du MTBE par le persulfate catalysé par la chaleur dans l'eau souterraine et dans une solution avec tampon phosphate.
$[MTBE]_0 \sim 0.06$ mM ; $[Na_2S_2O_8]_0 \sim 31.5$ mM ; T = 40°C.
Adapté de Huang *et al.* (2002, p. 419)

Effet de la structure moléculaire

Selon Huang *et al.* (2005), parmi les 37 COV sur 59 qui ont obtenu un pourcentage de dégradation supérieur à 90% à 72 heures, la majorité sont des hydrocarbures dont le lien carbone-carbone est double ou ont un anneau de benzène auquel sont liés des groupements fonctionnels. Il est à noter que les trois isomères du dichlorobenzène ainsi que le chlorobenzène et le 1,2,4-trichlorobenzène font partie des 37 COV hautement dégradable par le persulfate.

Selon Liang *et al.* (2003), le TCE, qui est un hydrocarbure non-saturé (i.e. qui possède un lien carbone-carbone double), se dégrade plus rapidement que le TCA, qui est un hydrocarbure saturé (i.e. qui possède un lien carbone-carbone simple).

CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Pour répondre aux objectifs énoncés à l'introduction, le plan expérimental présenté à la figure 2.1 a été établi. Il consiste en trois étapes permettant d'étudier de manière consécutive le comportement du persulfate, c'est-à-dire seul en milieu aqueux (étape 1), puis en présence de la phase solide d'un sol (étape 2) et finalement en présence de DCB (milieu aqueux et suspension de sol) (étape 3). Pour éviter les redondances avec la section méthodologique de l'article scientifique présenté au chapitre 3, plusieurs détails méthodologiques ne sont pas répétés dans la présente section. Cette dernière vise à présenter la démarche expérimentale empruntée de manière globale, alors que le lecteur pourra trouver plus de détails à la section 3.2.

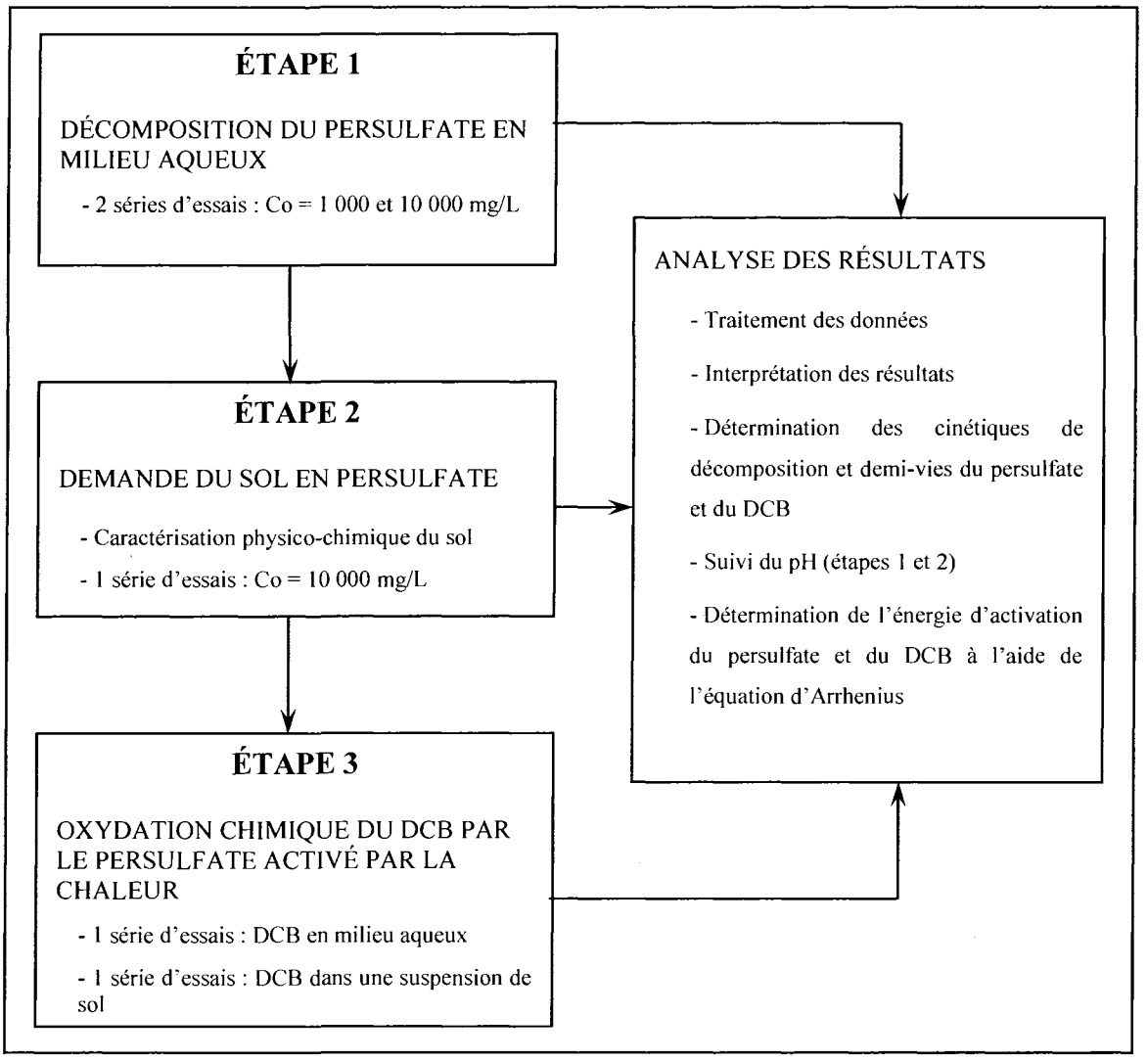


Figure 2.1 Représentation schématique de la structure méthodologique de l'étude.

2.1 Étape 1 – Décomposition du persulfate en milieu aqueux

La première étape consistait en une série d'essais de décomposition du persulfate réalisés en milieu aqueux et en absence de contaminant. Ces essais ont permis de déterminer la cinétique de dégradation spontanée du persulfate pour des concentrations initiales de 1 000 et 10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L et pour des températures variant de 50 à 80°C. Les étapes sont synthétisées au tableau 2.1 alors que le schéma du dispositif employé est présenté à la

figure 2.2. La version complète du protocole, incluant le matériel et les réactifs nécessaires, est jointe à l'annexe III.

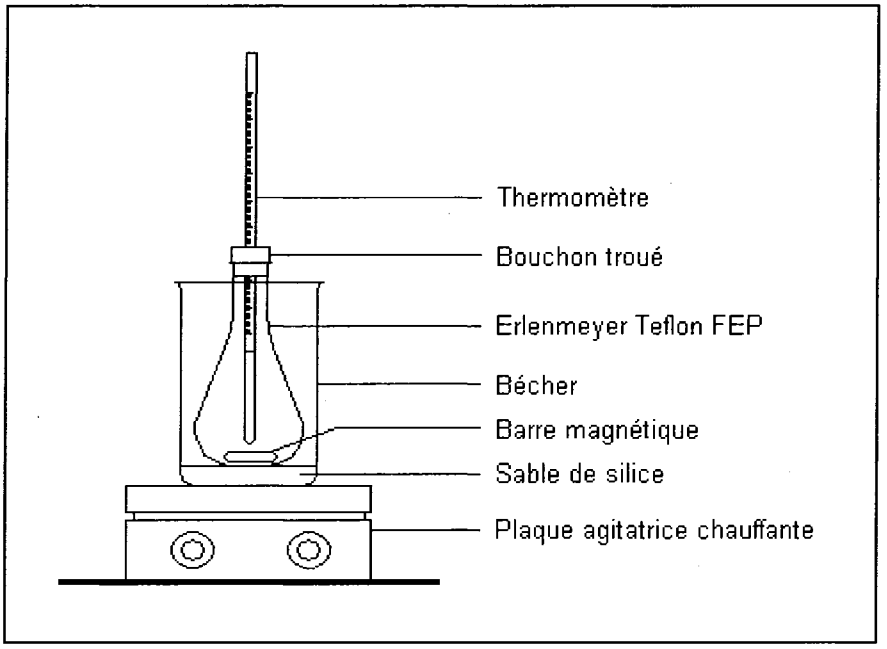


Figure 2.2 Dispositif employé lors des essais de décomposition du persulfate.

Tableau 2.1

Décomposition du persulfate en milieu aqueux

Étape	
1)	Préchauffer à la température désirée les 6 plaques chauffantes sur lesquelles se trouve un erlenmeyer avec 135 ml d'eau distillée.
2)	Lorsque la température désirée est atteinte, ajouter 15 ml de persulfate de sodium à 10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L (série 1) ou à 100 000 mg $Na_2S_2O_8$/L (série 2).
3)	À toutes les heures, sacrifier un erlenmeyer en le plongeant dans le bain de glace pendant 5 à 10 minutes afin d'arrêter la réaction.
4)	Mesurer le pH dans la solution à l'aide du pH-mètre puis conserver la solution au réfrigérateur jusqu'au moment des analyses.

L'analyse des résultats a permis d'obtenir les constantes de décomposition et les demi-vies du persulfate, en milieu aqueux, pour différentes températures et concentrations initiales. Pour ce faire, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre a été utilisé (équation 1.51). De plus, l'évolution du pH de la solution a pu être observée. Aussi, l'énergie d'activation du persulfate a été calculée grâce aux constantes obtenues en utilisant la relation d'Arrhenius (équation 1.52). Enfin, cette première étape a permis de guider le choix de la concentration initiale et des températures de travail pour la seconde étape.

2.2 Étape 2 – Demande du sol en persulfate

2.2.1 Échantillonnage du sol et préparation

Le sol a été prélevé dans un secteur non contaminé d'un terrain industriel québécois qui est principalement contaminé par le dichlorobenzène, le chlorobenzène et le benzène, tous des hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM). Celui-ci a été prélevé à une profondeur maximale de 1,5 m. Les échantillons de sol nous ont été fournis par Golder Associés Ltée, qui est la firme mandatée pour réhabiliter ce site. Le propriétaire de ce site contaminé désire rester anonyme.

Avant de procéder aux essais, les échantillons de sol ont été séchés à la température de la pièce. Puis, le sol a été tamisé et seuls les grains passant le tamis 5 mm ont été utilisés lors des essais de décomposition du persulfate et d'oxydation chimique.

2.2.2 Caractérisation physico-chimique du sol

Le sol a été caractérisé au préalable. Les paramètres déterminés ont été la granulométrie, le pH, la matière organique et les carbonates solides. Les méthodes utilisées pour cette caractérisation ainsi que les valeurs déterminées pour ces paramètres sont présentées à la section 3.2.

2.2.3 Décomposition du persulfate dans une suspension de sol

Des essais de dégradation du persulfate ont été réalisés en suspension de sol et en absence de contaminant. Ces essais ont permis d'évaluer la demande du sol en persulfate pour une concentration initiale de 10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L et pour des températures de 23 à 70°C. Les principales étapes sont résumées au tableau 2.2 alors que la version complète du protocole est fournie à l'annexe III.

Tableau 2.2

Demande du sol en persulfate

Étape	
1)	Préchauffer à la température désirée les 6 plaques chauffantes sur lesquelles se trouve un erlenmeyer avec 135 ml d'eau distillée.
2)	Lorsque la température désirée est atteinte, transférer 15 g sol dans l'erlenmeyer.
3)	Ajouter 15 ml de persulfate de sodium à 100 000 mg $Na_2S_2O_8$/L.
4)	À toutes les heures, sacrifier un erlenmeyer en le plongeant dans le bain de glace pendant 5 à 10 minutes afin d'arrêter la réaction.
5)	Transférer le contenu de l'erlenmeyer dans des tubes coniques et les mettre dans la centrifugeuse, puis décanter la solution.
6)	Mesurer le pH dans la solution à l'aide du pH-mètre puis conserver la solution au réfrigérateur jusqu'au moment des analyses.

Tout comme à l'étape 1, l'analyse des résultats de l'étape 2 a permis d'obtenir les constantes de décomposition et les demi-vies du persulfate pour différentes températures, mais cette fois-ci, en suspension de sol. Encore une fois, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre a été utilisé (équation 1.51). L'évolution du pH de la suspension de sol a également pu être observée et l'énergie d'activation du persulfate a été calculée, comme précédemment, en utilisant la relation d'Arrhenius (équation 1.52). Enfin, cette deuxième étape a permis de guider le choix des températures de travail pour la troisième étape.

2.3 Étape 3 – Oxydation chimique du DCB par le persulfate activé par la chaleur

Tout d'abord, il est à noter que l'eau utilisée pour ces essais a été artificiellement contaminée. Une mixture comprenant les trois isomères de DCB a été réalisée à l'aide de 10 g de 1,4-DCB, 8 ml de 1,2-DCB et 2 ml de 1,3-DCB, puis dissoute dans un volume d'eau. Les isomères de DCB ont d'abord été mélangés, sur une plaque agitatrice, pendant environ 15 minutes afin de permettre la dissolution complète du 1,4-DCB solide dans les deux isomères liquides. Puis, 12,5 µl de cette mixture ont été ajoutés à 196 ml d'eau distillée pour la série en milieu aqueux et à 200 ml pour la série en suspension de sol. Enfin, la solution contaminée a été mélangée durant une nuit. Les propriétés physico-chimiques des trois isomères de DCB sont présentées au tableau 3.1 alors que le protocole complet pour la contamination d'une eau est joint à l'annexe III.

Le dispositif employé pour les essais d'oxydation chimique en milieu aqueux et en suspension de sol est illustré à la figure 2.3.

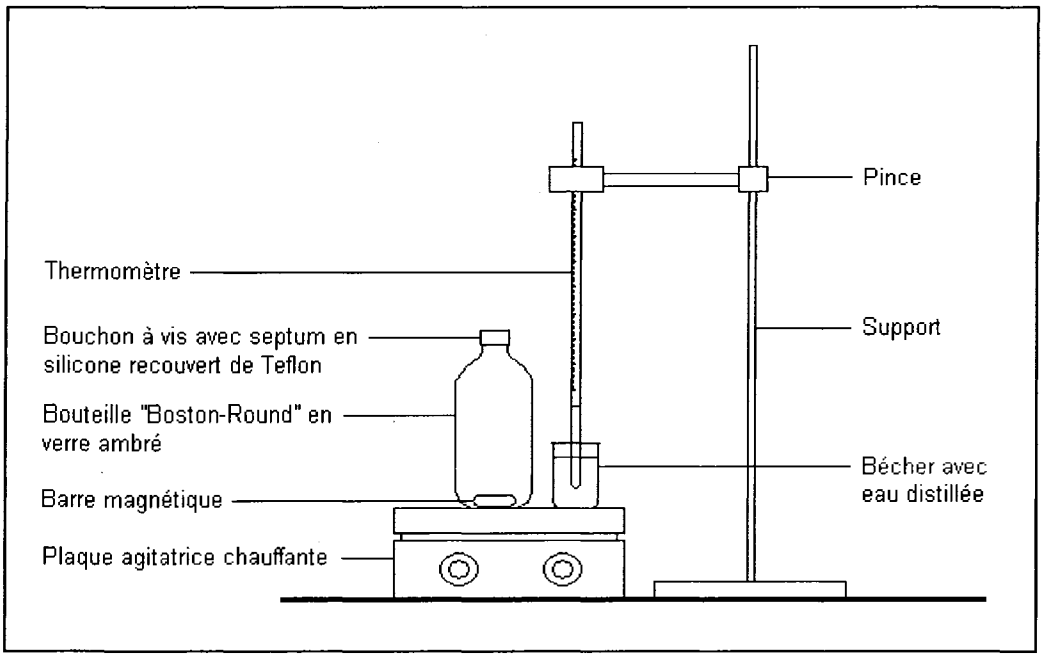


Figure 2.3 Dispositif employé lors des essais d'oxydation chimique du DCB.

2.3.1 Milieu aqueux

Pour la série d'essais d'oxydation du DCB en milieu aqueux, les températures de travail ont été 40, 50 et 60°C. Les principales étapes sont condensées au tableau 2.3. Toutefois, le protocole plus détaillé se trouve à l'annexe III.

Tableau 2.3

Oxydation chimique du DCB en milieu aqueux

Étape	
1)	Préchauffer les plaques chauffantes à la température désirée.
2)	Injecter 4 ml de persulfate de sodium à 500 g $Na_2S_2O_8$/L dans chacune des solutions contaminées, sauf pour une solution, ajouter 4 ml d'eau. Cette dernière permettra d'obtenir la concentration initiale en DCB de la solution.
3)	Agiter vigoureusement les bouteilles et les déposer sur les plaques chauffantes.
4)	À chaque 2 heures, retirer une bouteille de la plaque et la plonger dans le bain de glace pendant 5 à 10 minutes afin d'arrêter la réaction.
5)	Verser le contenu dans 2 contenants et conserver au réfrigérateur jusqu'au moment des analyses.

2.3.2 Suspension de sol

Dans le cas de la série d'oxydation en suspension de sol, les températures ont été les mêmes qu'en milieu aqueux tandis que les étapes ont été relativement similaires à la série en milieu aqueux, quoique que trois étapes supplémentaires ont été ajoutées (tableau 2.4). Également, le protocole exhaustif se retrouve à l'annexe III.

Tableau 2.4

Oxydation chimique du DCB en suspension de sol

Étape	
1)	Mettre 20 g sol dans les solutions contaminées et les déposer sur les plaques chauffantes afin qu'elles soient agitées pendant 24 heures.
2)	Préchauffer les plaques chauffantes à la température désirée.
3)	Retirer 4 ml de surnageant
4)	Injecter 4 ml de persulfate de sodium à 500 g $Na_2S_2O_8$/L dans chacune des solutions contaminées, sauf pour une solution, ajouter 4 ml d'eau. Cette dernière permettra d'obtenir la concentration initiale en DCB de la solution.
5)	Agiter vigoureusement les bouteilles et les déposer sur les plaques chauffantes.
6)	À chaque 2 heures, retirer une bouteille de la plaque et la plonger dans le bain de glace pendant 5 à 10 minutes afin d'arrêter la réaction.
7)	Filtrer les solutions à l'aide de filtres en microfibre de verre
8)	Verser le contenu dans 2 contenants et conserver au réfrigérateur jusqu'au moment des analyses.

L'analyse des résultats a permis d'obtenir les constantes de décomposition du persulfate, les constantes de dégradation du DCB et les demi-vies de ceux-ci pour différentes températures, et ce dans deux milieux différents. Les constantes obtenues à l'aide du modèle de pseudo-premier ordre (équation 1.51) ont permis le calcul de l'énergie d'activation du persulfate et du DCB, en milieu aqueux et en suspension de sol en utilisant la relation d'Arrhenius (équation 1.52). Cette dernière étape a finalement permis de confirmer la faisabilité de l'oxydation du DCB par le persulfate catalysé pas la chaleur.

2.3.3 Analyse du persulfate et des isomères du DCB

L'analyse de la concentration en persulfate a été effectuée selon une méthode adaptée de Huang *et al.* (2002). Un spectrophotomètre de marque HACH DR/2000 a permis d'obtenir les concentrations des solutions. Le protocole d'analyse révisé est joint à l'annexe III.

L'analyse des isomères du DCB a été confiée au laboratoire accrédité Bodycote, de Pointe-Claire. Il est à noter que pour chaque essai réalisé, les échantillons ont été placés immédiatement dans les contenants préparés par le laboratoire. Les contenants ont été conservés au frais, puis acheminés au laboratoire d'analyse dans les meilleurs délais. La méthode 8260B de l'EPA a été utilisée pour la détermination des composés organiques volatils, soit le dosage par « Purge and Trap » couplé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse (GC/MS).

2.4 Contrôle et assurance de la qualité

Finalement, afin d'assurer un contrôle de la qualité, au moins 25% des échantillons ont été faits en duplicata, alors que les directives du Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEFQ, 1995) mentionnent un minimum de 10% de duplicata. De plus, pour l'analyse du DCB, le laboratoire Bodycote a effectué des duplicata de laboratoire pour son propre contrôle de la qualité. Enfin, des tests de contrôle ont été réalisés en parallèle dans le but d'évaluer le comportement du DCB dans une solution sans persulfate.

CHAPITRE 3

ARTICLE SCIENTIFIQUE

L'article scientifique intitulé «Oxydation des isomères de dichlorobenzène à l'aide du persulfate de sodium soumis à une activation thermique» a été publié dans la Revue du génie et de la science de l'environnement, le 22 juin 2007 (Bougie et Dubé, 2007). Cette revue canadienne publie des articles en français et en anglais, traitant de tous les aspects du génie environnemental et de la science de l'environnement appliquée. Les sections qui suivent présentent l'article publié.

3.1 Introduction

Le dichlorobenzène (DCB) est un composé organique volatil halogéné dont il existe trois isomères, soit le 1,2-DCB, le 1,3-DCB et le 1,4-DCB. Une exposition à long terme au DCB peut causer des dommages au foie, aux poumons ainsi qu'aux systèmes nerveux et sanguin. Par ailleurs, le 1,4-DCB serait possiblement cancérigène pour l'humain (ATSDR, 2004). Les propriétés physico-chimiques des trois isomères de DCB sont regroupées au tableau 3.1.

Tableau 3.1

Propriétés des contaminants

	1,2-DCB	**1,3-DCB**	**1,4-DCB**
État physique	Liquide incolore	Liquide incolore	Cristaux blancs
Point de fusion (°C)	-17	-24,7	53,1
Point d'ébullition (°C)	180,5	173	174
Pression de vapeur à 25°C (kPa)	0,196	0,307	0,0902
Constante d'Henry à 25°C ($kPa \cdot m^3/mole$)	0,19	0,36	0,16
Solubilité à 25°C (mg/L) [a]	145	143	74
Log Koc [a]	3,23	3,23	2,2
Log Kow [b]	3,43	3,53	3,44
Masse volumique à 20°C (g/ml) [c]	1,3059	1,2884	1,46

Sources des données : Mackay et Shiu, 1981, a Suthersan, 1997, b Hansch *et al.*, 1995, c Lide, 2000.

Il est reconnu que les trois isomères du DCB ne sont pas facilement dégradés par les microorganismes du sol (ATSDR, 2004). Par exemple, on rapporte des demi-vies aérobies pour le 1,2-DCB dans le sol et l'eau souterraine de 672 heures et 1344 heures respectivement (Suthersan, 1997). Par comparaison, les demi-vies aérobies rapportées pour le benzène dans les mêmes milieux sont 120 heures et 240 heures respectivement. Ces demi-vies sont rapportées pour des concentrations qualifiées de petites, alors qu'elles sont de 6 à 7 fois plus élevées pour de grandes concentrations afin de pallier aux difficultés associées à la lente biodégradation aérobie du DCB, nous proposons dans cet article d'effectuer une étude sur la faisabilité d'utiliser l'oxydation chimique pour dégrader ce contaminant de manière abiotique. À notre connaissance, il n'y a qu'une étude disponible sur la faisabilité d'utiliser cette technique pour la dégradation des isomères de DCB (Huang *et al.*, 2005). Toutefois, cette dernière rapporte des résultats d'oxydation des isomères de DCB contenus dans une mixture de 59 contaminants organiques volatils (COV).

Les oxydants les plus fréquemment utilisés pour l'oxydation chimique *in situ* (OCIS) sont le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le permanganate (Suthersan, 1997). Quelques auteurs ont comparé ces oxydants « classiques » à l'ion persulfate, ce qui a permis de souligner certains avantages de ce dernier, soit:

- Une demi-vie plus longue dans les sols et une demande du sol en oxydant plus petite que les oxydants « classiques », ce qui permet d'injecter le persulfate plus facilement dans le sol afin d'atteindre la zone de contamination (Huang *et al.*, 2002, ITRC, 2005).
- Une solubilité plus grande que celle des sels de permanganate, ce qui permet d'injecter une charge massique plus grande de persulfate.
- Une production de radicaux libres par divers moyens d'activation, ce qui dote le persulfate d'une très grande réactivité et du potentiel d'oxyder tous les contaminants organiques (Brown, 2003).

Le persulfate activé n'a été appliqué à l'oxydation chimique pour le traitement des sols contaminés que récemment (Liang *et al.*, 2001, 2003, 2004a&b; Huang *et al.*, 2002). La

chaleur ou le fer ferreux ont été utilisés comme moyen d'activation, bien que les rayons ultra-violets et les ultrasons (Price et Clifton, 1996) puissent aussi être utilisés.

3.1.1 Activation thermique du persulfate

La réaction de décomposition de l'ion persulfate dans une solution aqueuse alcaline, neutre ou faiblement acide est la suivante :

$$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + ½\ O_2 \qquad (3.1)$$

Cependant, lorsque le persulfate est soumis à une activation thermique ou une photolyse en milieu aqueux, il produit les radicaux libres sulfate et hydroxyle tel que décrit ci-dessous :

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{-\bullet} \qquad (3.2)$$

$$SO_4^{-\bullet} + H_2O \rightarrow HO\bullet + HSO_4^- \qquad (3.3)$$

La dominance de l'un ou l'autre radical libre en solution dépendra du pH de celle-ci. Les deux radicaux libres seraient présents en solution neutre ou alcaline (Bartlett et Cotman, 1949 ; Kolthoff et Miller, 1951 ; Dogliotti et Hayon, 1967). Il est supposé que le radical libre sulfate domine en solution neutre ou acide diluée (Dogliotti et Hayon, 1967).

L'anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) a un potentiel d'oxydoréduction (E) de 2,01 V tandis que celui du radical sulfate ($SO_4^{-\bullet}$) est de 2,60 V (Brown, 2003). Ce dernier est presque aussi grand que celui du radical hydroxyle ($OH\bullet$) dont le potentiel d'oxydoréduction est de 2,70 V (Brown 2003). Dans des conditions où la température est d'environ 40°C, la demi-vie du radical libre sulfate est très courte, soit d'environ 4 secondes (Banerjee and Konar, 1984), alors que celle du radical hydroxyle serait probablement encore plus courte (ITRC, 2005). Enfin, Kolthoff et Miller (1951) et House (1962) s'accordent pour dire que la réaction de

décomposition du persulfate en milieu aqueux est catalysée par l'ion hydrogène et qu'elle est de premier ordre, soit

$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = k_0[S_2O_8^{2-}] + k_1[H^+][S_2O_8^{2-}]$$
$$= (k_0 + k_1[H^+])[S_2O_8^{2-}] = k_{obs}[S_2O_8^{2-}] \quad (3.4)$$

où $[S_2O_8^{2-}]$ (mole/L) est la concentration de l'ion persulfate, k_0 (T^{-1}) et k_1 (T^{-1}) sont les constantes de décomposition non catalysée et catalysée par l'ion hydrogène respectivement, alors que k_{obs} (T^{-1}) est la constante de décomposition de premier ordre observée.

Suite à une activation thermique, il se produit une chaîne de production radicalaire (Bartlett et Cotman, 1949 ; Huang *et al.*, 2002) qui génère plusieurs autres molécules oxydantes, dont des radicaux libres organiques, pouvant participer à la dégradation du composé. Ainsi, l'oxydation des composés organiques peut devenir complexe à représenter par un modèle cinétique. On utilise alors une cinétique de pseudo-premier ordre comme suit (Liang *et al.*, 2001, 2003 ; Huang *et al.*, 2002):

$$-d[contaminant]/dt = k_{pseudo}[contaminant] \quad (3.5)$$

où [contaminant] est la concentration du contaminant (mole/L) et k_{pseudo} (T^{-1}) est la constante de dégradation de pseudo-premier ordre. Cette dernière est alors fonction de plusieurs paramètres, tels la température, les concentrations des molécules oxydantes, le pH et la force ionique de la solution (Huang *et al.*, 2002). Ceci implique également que la concentration en oxydant reste en excès au cours de la réaction d'oxydation. Les études mentionnées précédemment ont confirmé que les réactions de dégradation du MTBE, du TCE et du TCA en milieu aqueux, ainsi que du TCE en suspension de sol, suivent une cinétique de pseudo-premier ordre. De plus, elles ont montré que le taux de dégradation du contaminant est significativement influencé par deux principaux facteurs, soit le rapport molaire persulfate/contaminant et la température.

Il est possible de déterminer l'influence de la température sur la réaction de décomposition du persulfate en milieu aqueux ou sur l'oxydation de composés organiques par le persulfate à l'aide de l'équation d'Arrhenius, soit :

$$k_{obs} = A \exp(-Ea / RT) \quad (3.6)$$

où A est le facteur de fréquence (T^{-1}), Ea est l'énergie d'activation en J/mole, R est la constante des gaz parfaits, soit 8,314 J/mole/K, et T est la température absolue en K. Kolthoff et Miller (1951) ainsi que Price et Clifton (1996) rapportent que l'énergie d'activation nécessaire pour obtenir la rupture thermique du lien O-O pour la réaction non catalysée est de 130 à 140 kJ/mole. Cette énergie d'activation relativement grande indique que la réaction de décomposition non catalysé du persulfate sera lente à la température de la pièce et *a fortiori* à la température *in situ* du sol. Par ailleurs, Price et Clifton (1996) mentionnent que des taux significatifs de décomposition du persulfate en milieu aqueux ne sont atteints qu'à partir d'une température de 50°C.

3.1.2 Objectifs

L'objectif premier de cette étude est de documenter la cinétique d'oxydation des isomères de DCB par le persulfate soumis à une activation thermique et ce, en fonction de la température dans des milieux aqueux et de sol en suspension. Nous étudierons également l'influence de la température sur la stabilité du persulfate en solution. La démarche empruntée est généralisable à d'autres études portant sur le traitement par oxydation chimique des sites contaminés bien que les résultats obtenus lors des essais sur la boue liquide soient spécifiques au sol utilisé.

3.2 Méthodes expérimentales

3.2.1 Matériel

Réactifs et solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée. Les solutions de persulfate ont été préparée à partir de persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$, ASC réactif, pureté 99+%, A&C Produits Chimiques Américains Ltée). Les réactifs nécessaires pour la détermination des carbonates insolubles dans les sols ont été l'acide chlorhydrique (HCl, grade ASC, teneur 36,5-38,0%, Fisher Scientifique), l'hydroxyde de sodium (NaOH, 10,00N ± 0,05, VWR), le bleu de bromothymol (0,04% certifié, Fisher Scientifique) et le carbonate de calcium ($CaCO_3$, pureté 99+%, ASC réactif certifié, Fisher Scientifique). Les réactifs nécessaires pour l'analyse du persulfate ont été le thiocyanate d'ammonium (solution 0,6N NH_4SCN, A&C Produits Chimiques Américains Ltée), l'acide sulfurique (H_2SO_4, grade ASC, pureté 95-98%, Fisher Scientifique) et le ferrosulphate d'ammonium ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, VWR). Le 1,2-dichlorobenzène ($C_6H_4Cl_2$, certifié, pureté 99,5% molaire, Fisher Scientifique), le 1,3-dichlorobenzène ($C_6H_4Cl_2$, pureté 98%, Acros Organics) et le 1,4-dichlorobenzène ($C_6H_4Cl_2$, pureté 97%, Acros) ont servi à contaminer le sol.

Sol

Un sol non contaminé a été prélevé dans une formation fluvio-glaciaire présente sur un site industriel contaminé par des hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM), notamment le dichlorobenzène (1,2-, 1,3- et 1,4-), le chlorobenzène et le benzène. Le sol a été prélevé en périphérie de la zone contaminée et ce, à une profondeur maximale de 1,5 mètres. Le sol a été séché à l'air puis conservé dans un contenant en plastique à la température de la pièce. La courbe granulométrique du sol a été déterminée selon la norme ASTM D422-63 (2002) (figure 3.1). Le sol contient 17% de gravier ($d > 2000$ μm), 77% de sable ($50 < d < 2000$ μm), 5% de silt ($2 < d < 50$ μm) et 1% d'argile ($d < 2$ μm). Selon le système USCS, il s'agit

d'un SP-SM, c'est-à-dire un sable silteux dont la granulométrie est uniforme (coefficient de concavité C_C = 0,68 et coefficient d'uniformité C_U = 6,04). Afin de faciliter les essais en bécher, seuls les grains passant le tamis 5 mm ont été utilisés, ce qui représente 83% de la distribution massique. Le pH du sol est de 7,8 et ses teneurs massiques en matière organique et en carbonates solides sont de 1,7% et 10,5% respectivement.

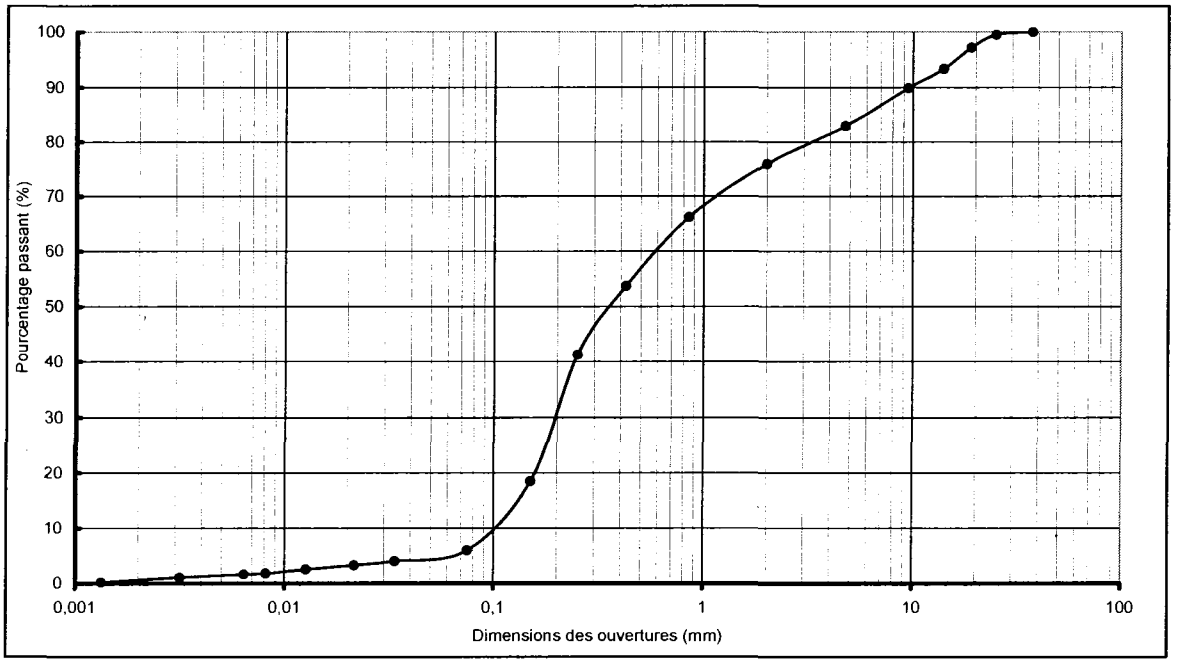


Figure 3.1 Courbe granulométrique.

Appareillage

Un pH-mètre de marque Orion, modèle 420A, a été utilisé pour les lectures de pH dans les solutions. Un spectrophotomètre de marque HACH DR/2000 a permis de déterminer la concentration en persulfate des solutions.

3.2.2 Protocoles expérimentaux

Cinq séries d'essais ont été effectuées, soit en système aqueux, soit en suspension de sol. En premier lieu, trois séries d'essais ont été réalisées en absence de contaminant. Les deux premières séries, réalisées en milieu aqueux, ont permis de déterminer la cinétique de dégradation spontanée du persulfate pour des concentrations initiales de 1 000 et 10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L et pour des températures variant de 50 à 80°C. Pour ce faire, six erlenmeyers en téflon FEP contenant 135 ml d'eau distillée ont été portés à la température désirée sur des plaques agitatrices chauffantes. Puis, 15 mL d'une solution de persulfate (10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L ou 100 000 mg $Na_2S_2O_8$/L) a été injectée dans chacun des erlenmeyers afin d'obtenir une solution de persulfate à la concentration initiale désirée par une dilution 1:10. À chaque heure, un erlenmeyer a été retiré d'une plaque et déposé dans un bain de glace afin d'arrêter la réaction. Les échantillons ont été conservés à une température d'environ 4°C jusqu'au moment des analyses. Une troisième série d'essais a été réalisée en suspension de sol afin d'évaluer la demande du sol en persulfate pour une concentration initiale de 10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L et pour des températures de 23 à 70°C. Les procédures étaient sensiblement les mêmes que celles en milieu aqueux, sauf qu'au départ, une quantité de sol a été ajoutée à l'eau distillée pour former une boue ayant un rapport massique sol:solution de 1:10. De plus, après le bain de glace, le contenu de l'erlenmeyer a été transféré dans un tube conique et centrifugé pendant 5 minutes afin de faciliter la séparation de la phase liquide et de la phase solide. L'échantillon liquide a été récupéré et conservé à une température d'environ 4°C jusqu'au moment des analyses. Il est à noter que les essais à 23°C ont été faits sur une plaque agitatrice dans une pièce où la température ambiante était de 23±2°C.

En second lieu, deux séries d'essais portant sur l'oxydation chimique des isomères de DCB par le persulfate catalysé par la chaleur ont été exécutées à des températures variant de 23°C à 60°C. Une solution pure contenant les contaminants a été préparée en mélangeant, pendant quinze minutes, 10 g de cristaux de 1,4-DCB dans les deux isomères liquides du DCB

(c.-à-d. 8 ml de 1,2-DCB et 2 ml de 1,3-DCB). Puis, cinq bouteilles ambrées, munies d'un bouchon avec un septum en silicone recouvert de téflon, ont été remplies de 196 ml d'eau distillée. À l'aide d'une seringue, 12,5 µL du mélange d'isomères de DCB a été injecté dans chaque bouteille. Afin de permettre aux isomères de DCB de se dissoudre dans l'eau, les bouteilles ont été placées sur des plaques agitatrices et maintenues agitées pendant toute une nuit. Cette solution contenant les trois isomères de DCB avait une concentration initiale totale de 62±7 mg DCB/L pour tous les essais d'oxydation chimique. Cette concentration représente la somme des concentrations respectives des trois isomères. Ensuite, pour les essais en solution aqueuse, 4 ml d'une solution de persulfate (500 g $Na_2S_2O_8$/L) a été injectée dans la solution contaminée obtenue précédemment. Dans une bouteille, 4 ml d'eau distillée a plutôt été injectée. Celle-ci a été immédiatement retirée de la plaque agitatrice, puis elle a été envoyée à un laboratoire d'analyse externe afin d'obtenir la concentration initiale réelle du contaminant. Les bouteilles contenant le DCB et le persulfate ont été chauffées à la température désirée sur des plaques chauffantes agitatrices. À chaque intervalle de deux heures, une bouteille a été retirée d'une plaque et déposée dans un bain de glace pour mettre fin à la réaction. L'échantillon a été divisé dans deux contenants différents, puis entreposé à une température d'environ 4°C. Une partie de l'échantillon a servi pour l'analyse du persulfate et l'autre a été envoyé dans un laboratoire externe pour l'analyse des hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM). Des tests de contrôle ont été menés en parallèle afin de vérifier le comportement du contaminant dans une solution sans persulfate.

Pour les essais en suspension de sol, trois étapes supplémentaires ont été ajoutées à la procédure précédente. Premièrement, une masse de sol a été ajouté à la solution contaminée après que celle-ci eut été agitée pendant une nuit. La boue liquide ainsi obtenue avait un rapport massique sol: solution de 1:10. Puis, la solution et le sol ont été agités à nouveau, pendant environ 24 heures, afin de permettre l'atteinte d'un équilibre entre les contaminants et la phase solide en suspension. Deuxièmement, 4 ml de surnageant a été retiré de chaque bouteille à l'aide d'une seringue et 4 ml d'une solution de persulfate (500 g $Na_2S_2O_8$/L) a

été injecté. Troisièmement, la partie de l'échantillon servant à l'analyse du persulfate a d'abord été filtrée à l'aide de filtres en microfibre de verre (Ahlstrom) avant d'être analysée. Enfin, en matière de contrôle de la qualité, les lignes directrices du Guide de procédures – Assurance et contrôle de la qualité pour les travaux analytiques contractuels en chimie (MEFQ, 1995) ont été suivies. Notamment, un minimum de 25% des mesures a été réalisé en duplicata pour chaque essai.

3.2.3 Dispositif expérimental

Le dispositif employé lors des essais en l'absence de DCB est montré à la figure 2.2. Il s'agit d'une plaque agitatrice chauffante (Fisher Scientifique, modèle Isotemp) sur laquelle est placé un bécher contenant environ 15 mm de sable de silice. Un erlenmeyer en Téflon FEP de 250 ml contenant la solution de persulfate et muni d'une barre magnétique recouverte de Téflon est déposé sur le sable. L'utilisation du bécher avec une couche de sable est nécessaire afin d'éviter un contact direct de l'erlenmeyer avec la plaque chauffante. L'erlenmeyer est fermé grâce à un bouchon en caoutchouc troué, permettant l'insertion d'un thermomètre immergé dans la solution. La température est contrôlée manuellement et elle a varié de ±2°C de son point de consigne.

Le dispositif utilisé pour les essais en présence de DCB est présenté à la figure 2.3. Il s'agit d'une plaque agitatrice chauffante (Fisher Scientifique), sur laquelle est déposée une bouteille ambrée et un bécher rempli d'eau. Un thermomètre baignant dans ce bécher permet de vérifier la température. Tout comme le dispositif précédent, le contrôle est manuel et une variation de température de ±2°C peut se produire. La bouteille de verre de 250 ml de type ''Boston-Round'' est munie d'un bouchon à vis équipé d'un septum en silicone recouvert de Téflon, ce qui permet d'injecter le persulfate sans avoir à ouvrir la bouteille. Une barre magnétique recouverte de Téflon permet l'agitation de la solution.

3.2.4 Analyses

La concentration de persulfate de sodium a été mesurée par spectrophotométrie (HACH DR/2000) selon une méthode adaptée de Huang *et al.* (2002). Selon cette dernière, l'échantillon analytique a été préparé en plaçant 0.2 mL de solution dans une fiole de 50 mL avec 1,8 mL d'eau distillée, 20 mL de 2,5 N H_2SO_4 et 0,2 mL de 0,4 N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Puis, les fioles ont été agitées et laissées au repos pendant 40 minutes. Ensuite, 0,4 mL de 0,6 N NH_4SCN a été ajouté et l'absorbance de la solution a été lue à une longueur d'onde de 450 nm.

Le pH et le pourcentage de matière organique ont été déterminés selon les méthodes du CRG de l'Université McGill (1989). Le pourcentage de carbonates solides a été déterminé selon Hesse (1971). L'analyse des HAM a été effectuée en laboratoire externe (Bodycote) par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse selon la méthode 8260B de l'EPA (1996).

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Décomposition du persulfate en milieu aqueux

La perte de persulfate a été évaluée en fonction de la température afin d'isoler la cinétique de décomposition du persulfate et d'identifier les températures de travail pour l'oxydation du DCB (tableau 3.2).

Tableau 3.2

Cinétique de décomposition du persulfate de sodium en milieu aqueux

$[Na_2S_2O_8]_0$ (mg/L)	Température (°C)	Constante de pseudo 1er ordre $k_{obs\ persulfate}$ (h^{-1})	Demi-vie $t_{1/2}$ (heures)	Coefficient de corrélation (r^2)	Décomposition à 3h – à 6h (%)	Énergie d'activation E_a (kJ/mole)
10 000	50	0,0154	45,01	0,84	6 – 8	94
	60	0,0392	17,68	0,77	4 – 25	
	80	0,2951	2,35	0,96	64 – 80	
1000	60	0,0333	20,82	0,81	11 – 18	102
	70	0,1264	5,48	0,99	32 – 54	
	80	0,2680	2,59	0,95	46 – 82	

L'objectif opérationnel était de sélectionner des températures qui n'engendraient pas une perte excessive de persulfate par décomposition, ce qui, dans un procédé *in situ*, nécessiterait une compensation de cette perte par un excès d'oxydant. Les résultats montrent que la décomposition du persulfate est fortement influencée par la température et ce, pour les deux concentrations initiales (figures 3.2 et 3.3).

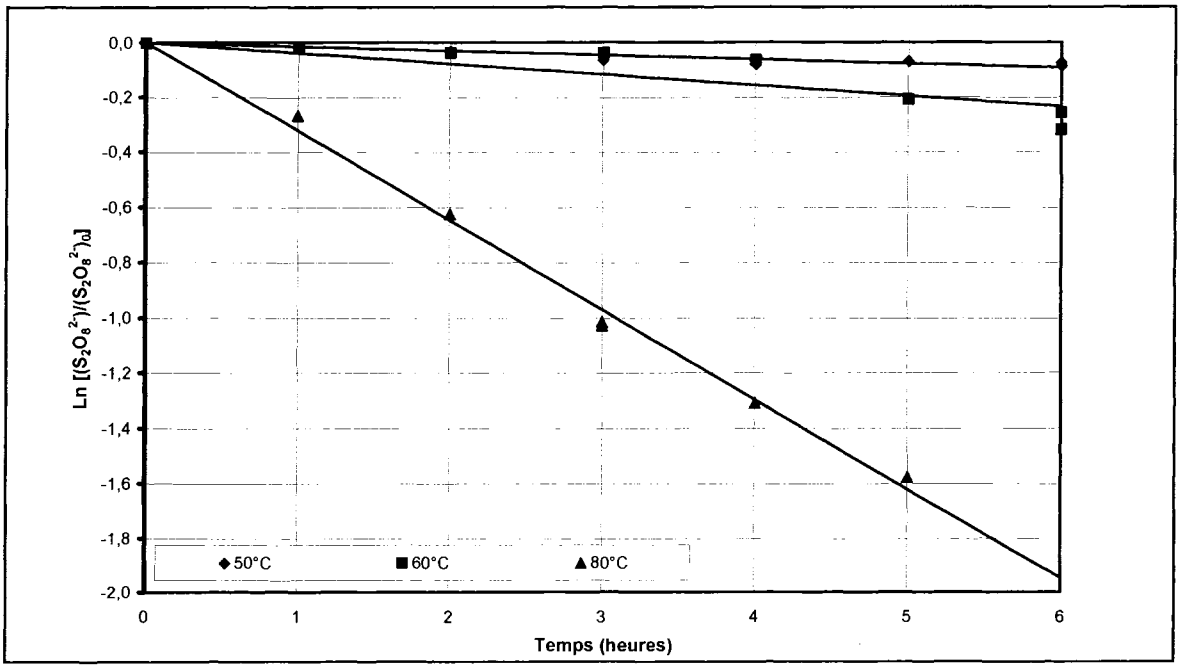


Figure 3.2 Concentration relative du persulfate en fonction du temps en milieu aqueux $[(Na_2S_2O_8)_0 = 10\ 000$ mg/L].

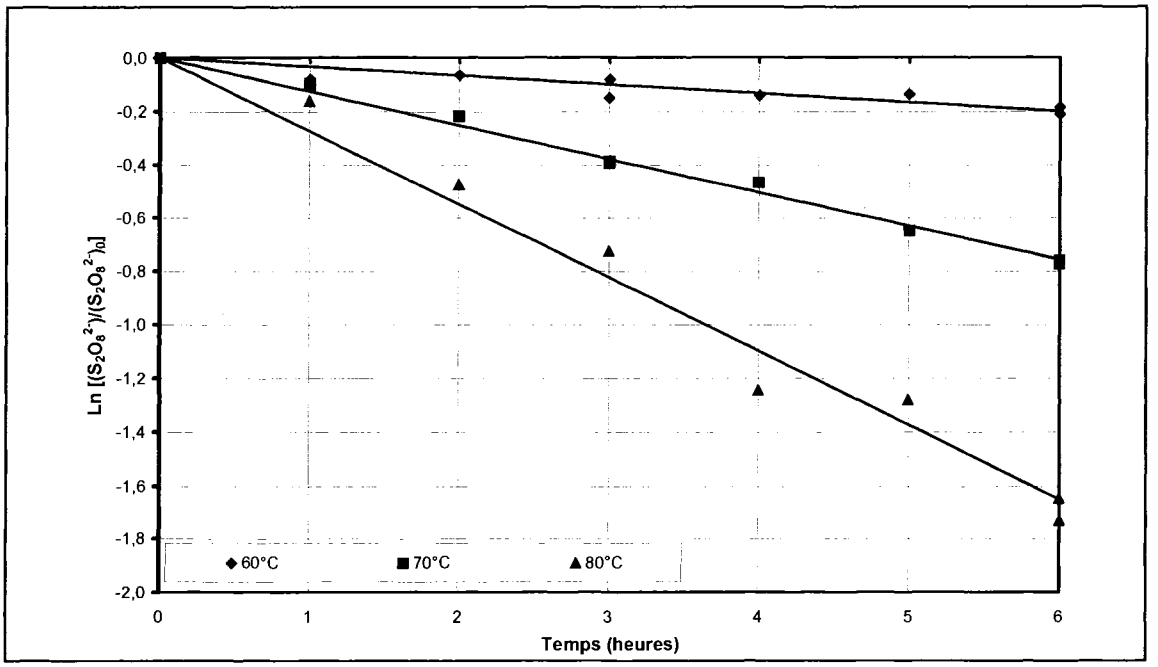


Figure 3.3 Concentration relative du persulfate en fonction du temps en milieu aqueux $[(Na_2S_2O_8)_0 = 1\ 000$ mg/L].

Les pourcentages de décomposition à une même température semblent peu affectés par la concentration initiale de persulfate. Par exemple, à 60°C, 18% et 25% du persulfate est décomposé après 6 heures de réaction selon la concentration initiale, alors qu'à 80°C, la décomposition atteint 80 et 82%. Les pourcentages de décomposition à 6 heures pour 50°C (C_0 = 10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L seulement) et 70°C (C_0 = 1000 mg $Na_2S_2O_8$/L seulement) sont de 8% et 54 % respectivement. Mentionnons qu'à la température ambiante (23°C), aucune dégradation du persulfate n'a été mesurée et ce, indépendamment de la concentration initiale (non montré). La stabilité de l'ion persulfate observée lors de sa décomposition non catalysée (c.-à-d. à 23°C) est représentative d'observations rapportées dans la documentation scientifique (Price et Clifton, 1996).

Les constantes de dégradation du persulfate ont été obtenues en intégrant l'équation (3.4),

$$ln([S_2O_8^{2-}] / [S_2O_8^{2-}]_0) = -k_{obs} (t-t_0) \quad (3.7)$$

et en utilisant l'équation (3.7) pour représenter les données expérimentales. La constante de dégradation est alors donnée par la pente de la droite ainsi obtenue. En remplaçant, le rapport $[S_2O_8^{2-}] / [S_2O_8^{2-}]_0$ par 0,5 dans l'équation (3.7), on obtient

$$t½ = 0,693 / k_{obs} \quad (3.8)$$

où t½ (T) est la demi-vie de la réaction. Par ailleurs, l'énergie d'activation de la réaction est obtenue en exprimant l'équation (3.6) comme suit,

$$ln(k_{obs}) = ln(A) - (Ea / RT) \quad (3.9)$$

afin de représenter les données expérimentales portées sur un graphique ln(kobs) versus 1/T (figure 3.5). L'énergie d'activation est donc obtenue de la pente de la droite ainsi produite. La démarche décrite par les équations (3.7) à (3.9) est également employée pour décrire les résultats expérimentaux présentés aux tableaux 3.4 à 3.7.

Il est à noter que les constantes de dégradation obtenues aux mêmes températures dans les deux séries d'essais sont plus grandes pour C_0 = 10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L (tableau 3.2). Kolthoff et Miller (1951) ainsi que House (1962) rapportent que la constante de dégradation du persulfate en milieu aqueux tamponné est inversement proportionnelle à la concentration initiale. Par contre, House (1962) présente des données qui suggèrent que lorsque la concentration en ion hydrogène augmente, la relation de proportionnalité est inversée. Cette dernière situation correspondrait aux conditions d'essai rapportées ici puisque le milieu aqueux dans lequel la décomposition du persulfate a été suivie n'était pas tamponné et il s'est acidifié au cours de la réaction de décomposition. En effet, le tableau 3.3 montre les résultats des mesures du pH durant la décomposition.

Tableau 3.3

Évolution du pH lors de la décomposition du persulfate en milieu aqueux

Temps (heures)	$(Na_2S_2O_8)_0$ = 1 000 mg/L	$(Na_2S_2O_8)_0$ = 10 000 mg/L	
	Température = 70°C	Température = 50°C	Température = 80°C
0	4,4	3,3	3,3
1	3,0	3,0	2,3
2	2,8	2,9	2,1
3	2,6	2,8	1,9
4	2,5	2,8	1,9
5	2,4	2,7	1,8
6	2,4	n.d.	1,8

n.d : non déterminé

Ces derniers soulignent clairement qu'une acidification du milieu survient lors de la décomposition et que cette acidification est directement proportionnelle à la température et à la concentration initiale en persulfate. Par ailleurs, la valeur de la constante de dégradation

ainsi que la demi-vie du persulfate sont fortement influencées par la température, soulignant davantage l'instabilité du persulfate avec un accroissement de la température. Mentionnons que l'énergie d'activation du persulfate est un peu plus grande pour la série d'essais dont la concentration initiale était de 1 000 mg $Na_2S_2O_8$/L que celle obtenue pour la série d'essais à une concentration initiale de 10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L, soit Ea = 102 kJ/mole et Ea = 94 kJ/mole respectivement. Ces valeurs sont de l'ordre de celles rapportées dans la documentation scientifique pour la décomposition du persulfate soumis à une activation thermique en milieu aqueux acide (House, 1962). La comparaison de ces énergies d'activation avec celle du persulfate non catalysé démontre le gain obtenu par l'utilisation d'une activation thermique non tamponnée. En effet, dans ces conditions, le persulfate devient instable et produit plus facilement les radicaux libres à grand potentiel d'oxydoréduction.

Selon les résultats obtenus, une augmentation de la concentration initiale de persulfate n'a pas influencé grandement la cinétique de décomposition du persulfate. Pour cette raison ainsi que pour nous assurer de pouvoir représenter l'oxydation du DCB par une relation de pseudo-premier ordre, les séries d'essais suivantes ont été réalisées avec une concentration initiale de 10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L. Cette concentration produisait un rapport molaire persulfate/DCB de 100/1.

Enfin, à la lumière des résultats obtenus à 80°C, la rapidité de la décomposition du persulfate ainsi que le grand pourcentage de décomposition à cette température, soit 82%, laissent supposer un déficit en persulfate lors des essais en suspension de sol et lors de l'oxydation chimique du DCB. Ainsi, des températures inférieures à 80°C ont été utilisées pour les séries d'essais subséquentes.

3.3.2 Demande du sol en persulfate

La demande du sol en persulfate a été évaluée afin de déterminer les paramètres contrôlant la cinétique de dégradation du persulfate catalysée par la température lorsque celui-ci est en

contact avec la phase solide du sol étudié. De plus, ces essais nous ont permis de préciser davantage la gamme de température à utiliser pour l'oxydation du DCB dans ce sol. Le tableau 3.4 et la figure 3.4 présentent les résultats obtenus.

Tableau 3.4

Cinétique de décomposition du persulfate dans une suspension de sol
$(Na_2S_2O_8)_0$ = 10 000 mg/L

Température (°C)	Constante de pseudo 1er ordre $k_{obs\ persulfate}$ (h^{-1})	Demi-vie $t_{1/2}$ (heures)	Coefficient de corrélation (r^2)	Décomposition à 3h – à 6h (%)	pH initial - final	Énergie d'activation E_a (kJ/mole)
23	0,0016	433,13	0,07	≈ 0	7,5 – 7,5	98
50	0,0152	45,59	0,62	7 – 7	7,5 – 7,3	
60	0,0510	13,59	0,88	17 – 24	7,5 – 7,1	
70	0,1261	5,50	0,99	33 - 53	7,5 – 3,9	

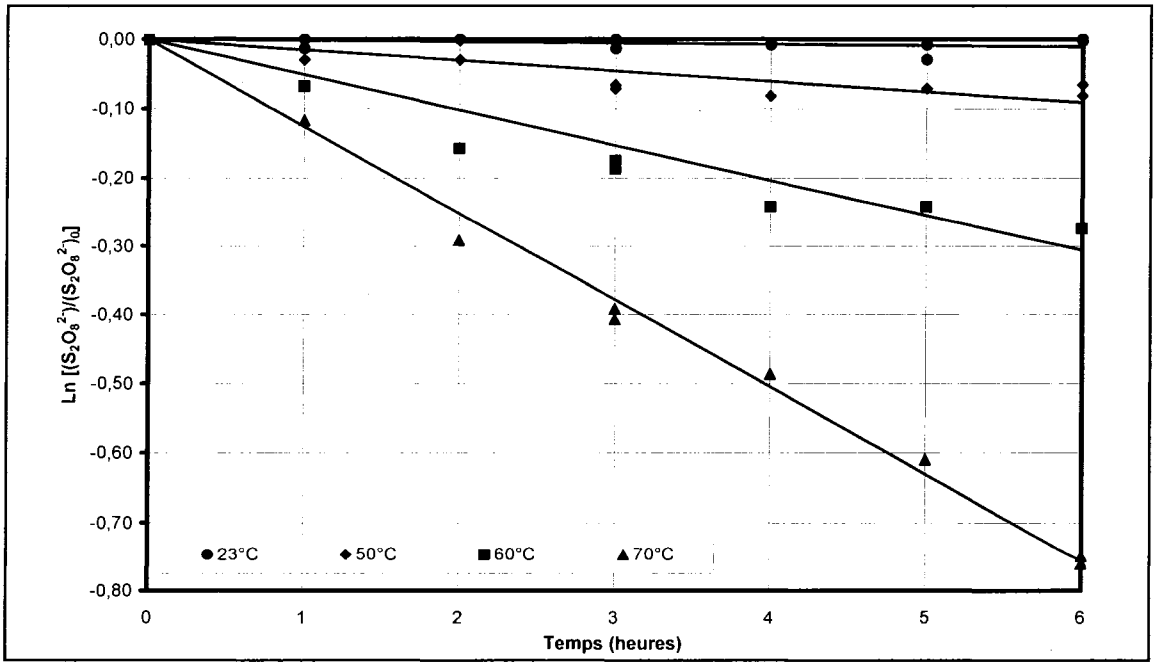


Figure 3.4 Concentration relative du persulfate en fonction du temps dans une suspension de sol.

À la température ambiante, le sol ne provoque aucune perte de persulfate. À 50°C, une diminution de la concentration initiale de moins de 10% a été mesurée en présence de sol. Cette diminution est comparable à celle mesurée en milieu aqueux à la même température. De plus, toujours à 50°C, la présence de sol en suspension n'a pas modifié la constante de décomposition du persulfate. Une hausse de la constante de décomposition du persulfate est à signaler à 60°C, alors que celle-ci ne semble pas affectée à 70°C. La hausse à 60°C est difficilement explicable et elle est probablement non significative en considérant les résultats à 70°C. De plus, après 6 heures de réaction, la perte en persulfate demeure relativement semblable à celle observée en milieu aqueux à 60°C. Par ailleurs, l'énergie d'activation ne s'est pas accrue significativement en présence de sol. Ainsi, nous pouvons conclure que, pour ce sol, la demande en persulfate est assez faible, voire nulle pour toutes les températures et le rapport sol: solution étudiés.

La matière organique naturelle du sol agit comme réducteur et réagira fortement avec les radicaux libres. Au contact de ces derniers, d'autres radicaux libres de provenance organique seront produits selon une chaîne de production radicalaire décrite dans Bartlett et Cotman (1949) et Huang *et al.* (2002). Ces nouveaux radicaux libres ont également pour effet de catalyser la réaction de décomposition (Bartlett et Cotman, 1949). Par ailleurs, le sol contient une quantité significative de carbonates solides. Ces derniers seront solubilisés par l'acidité produite lors de la décomposition du persulfate, ce qui aura pour conséquence de neutraliser l'acidification de la solution. Les pH mesurés lors des essais en suspension de sol sont présentés au tableau 3.4. Ces résultats montrent bien que, contrairement aux essais en milieu aqueux, la présence de particules de sol en suspension permet de maintenir un pH neutre. Ceci aurait pour effet de ralentir la dégradation du persulfate, puisque l'acidification de la solution possède un effet catalytique. Il est vraisemblable de supposer que la production de radicaux libres organiques et la neutralisation de l'acidité ont pu avoir des effets contraires sur la décomposition du persulfate, ce qui n'a pas produit de variations significatives des k_{obs} ou de Ea.

Toutefois, il est important de souligner que les ions carbonate et bicarbonate, qui seront produit par la dissolution des carbonates solides, peuvent agir comme consommateurs des radicaux libres sulfate et hydroxyle. Ce mécanisme est souligné dans la documentation scientifique pour des cas d'oxydation catalysée, notamment par Xu *et al.* (1989), Wagler et Malley (1994) et Huang *et al.* (2002). Cette consommation n'affectera pas la cinétique de décomposition du persulfate, car le radical libre sulfate ne produit pas d'autocatalyse de la décomposition du persulfate en milieu aqueux (Bartlett et Cotman, 1949). Elle affectera plutôt le pouvoir oxydant de la solution de persulfate soumise à une activation thermique. En effet, les ions carbonate et bicarbonate agiront ainsi en compétition pour les radicaux libres avec le contaminant organique visé par l'oxydation chimique.

3.3.3 Oxydation du DCB en milieu aqueux

Le tableau 3.5 présente les constantes de dégradation, les demi-vies et les pourcentages de décomposition du DCB pour des températures de 40°C, 50°C et 60°C. Il est à noter que ces résultats représentent l'oxydation combinée des trois isomères de DCB.

Tableau 3.5

Cinétique d'oxydation du dichlorobenzène (somme des trois isomères du DCB) en milieu aqueux et dans une suspension de sol

État	Température (°C)	Constante de pseudo 1er ordre $k_{obs\ DCB}$ (h^{-1})	Demi-vie $t_{1/2}$ (heures)	Décomposition à 2h - 4h - 6h (%)	Coefficient de corrélation (r^2)	Énergie d'activation E_a (kJ/mole)
Milieu aqueux	40	0,1859	3,73	20 – 57 - 64	0,93	115
	50	1,1522	0,60	48 – 95 - 100	0,86	
	60	2,5987	0,27	≈100 - 100 - 100	0,64	
Suspension de sol	40	0,0501	13,83	15 – 16 - 26	0,90	153
	50	0,4266	1,62	51 – 93 - 90	0,79	
	60	1,7105	0,41	91 – 100 - 100	0,88	

Les températures d'activation ont été restreintes à un maximum de 60°C pour les séries d'essais d'oxydation du DCB afin de limiter davantage la perte de persulfate par décomposition à un maximum de 25%. Les résultats démontrent que la réaction d'oxydation du DCB par le persulfate soumis à une activation thermique est fortement dépendante de la température. À 60°C, une oxydation complète du DCB (≅ 100%) a été observée en moins de 2 heures, alors qu'à 40°C et 50°C, on observe respectivement 64% et 100% de dégradation après 6 heures de réaction. Les mécanismes décrits précédemment expliquent cette tendance, soit une activation de la décomposition du persulfate ainsi qu'une production accrue du radical libre sulfate avec une augmentation de la température.

Tel que suggéré précédemment, la cinétique de dégradation du DCB a été représentée par un modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Ainsi, l'équation de la cinétique d'oxydation chimique du DCB en milieu aqueux s'exprime comme suit :

$$Ln\ ([DCB]/[DCB]_o) = -k_{obs_DCB}\, t \qquad (3.10)$$

où $[DCB]_o$ est la concentration initiale du dichlorobenzène en mg/L, [DCB] est la concentration du dichlorobenzène en mg/L au temps t, t est le temps exprimé en heures et k_{obs_DCB} est la constante de pseudo-premier ordre exprimée en heures^{-1}. Les coefficients de corrélation obtenus à 40°C et 50°C laissent présumer qu'un modèle de pseudo-premier ordre peut représenter la dégradation du DCB à ces températures. En conséquence, le modèle de pseudo-premier ordre a été utilisé afin de représenter les résultats de dégradation à 60°C malgré que ces derniers indiquent une dégradation quasi-totale du DCB dès la première mesure. Ceci nous a permis d'obtenir un estimé de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du DBC en milieu aqueux.

Par ailleurs, les résultats montrent que la constante de dégradation augmente de façon marquée avec un accroissement de la température. Mentionnons également qu'à 40°C, la demi-vie du DCB est d'un peu moins de 4 heures, alors qu'elle diminue pour des

températures de plus de 50°C. La figure 3.5 présente la relation d'Arrhenius pour l'oxydation du DCB en milieu aqueux. L'énergie d'activation obtenue pour l'oxydation du DCB en milieu aqueux est de 115 kJ/mole et ce, pour un rapport molaire oxydant/contaminant de 100/1. Pour fins de comparaison, notons que le TCE et le TCA ont une énergie d'activation de 97,74 et 163,86 kJ/mole respectivement, pour un rapport molaire oxydant/contaminant de 10/1 (Liang *et al.*, 2003) et que le MTBE a une énergie d'activation de 102,6 kJ/mole pour un rapport molaire oxydant/contaminant de 525/1 (Huang *et al.*, 2002).

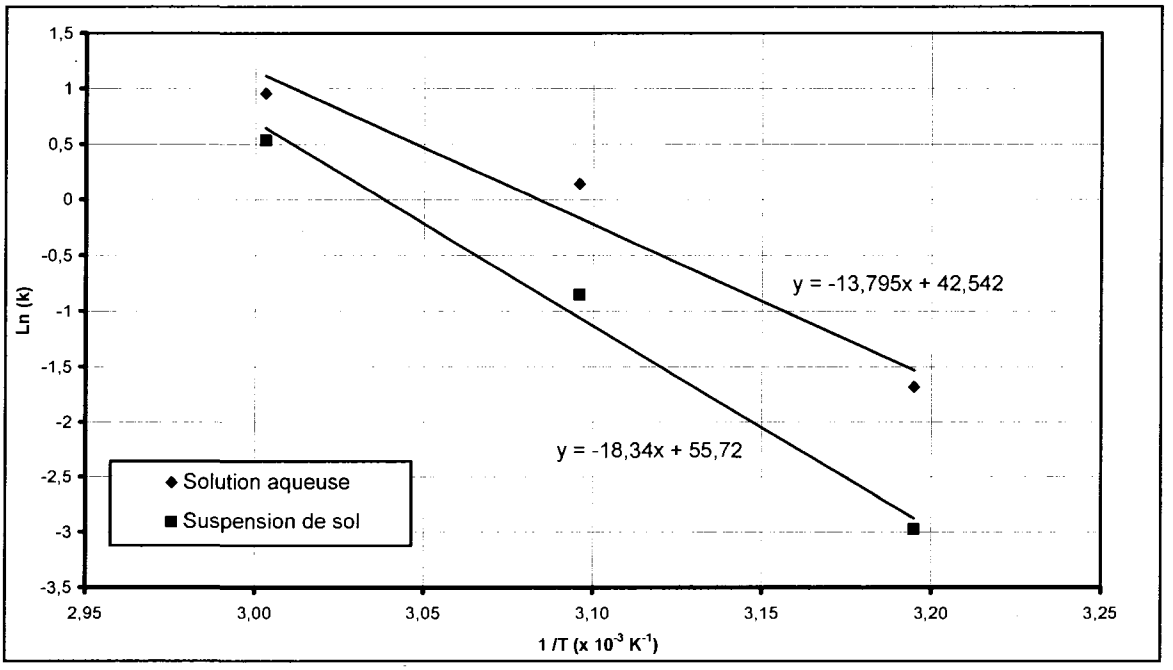


Figure 3.5 Relation d'Arrhenius pour l'oxydation du DCB par le persulfate en milieu aqueux et dans une suspension de sol.

3.3.4 Oxydation du DCB dans une boue

La demi-vie d'oxydation du DCB dans une boue est plus longue qu'en milieu aqueux (tableau 3.5). Cet effet peut être expliqué par le fait que les radicaux libres produits par la décomposition thermique du persulfate sont consommés par les ions du tampon carbonaté tel qu'évoqué précédemment. La prolongation de la demi-vie du DCB diminue avec un

accroissement de la température (tableau 3.5), ce qui implique que la compétition pour les radicaux libres entre le DCB et les ions du tampon carbonaté est moins grande à des températures élevées.

L'énergie d'activation de l'oxydation du DCB a également augmentée par rapport à celle obtenue en milieu aqueux, passant de 115 kJ/mole à 153 kJ/mole. Ceci signifie que pour obtenir le même taux d'oxydation du DCB que dans une solution aqueuse, il faut des températures plus grandes dans une suspension de sol afin de compenser pour les mécanismes de consommation radicalaire évoqués ci-dessus.
La température semble être le principal facteur déterminant l'oxydation du DCB par le persulfate en présence de particules de sol. À 40°C, seul le quart du DCB est dégradé après 6 heures de réaction, alors qu'à 50°C et 60°C, c'est respectivement 90% et 100% de DCB qui a été dégradé pendant cette même période. D'ailleurs, à 60°C, la totalité du DCB est dégradé après 4 heures de réaction.

Le tableau 3.6 permet d'observer les cinétiques spécifiques à chacun des isomères du DCB à 40°C, 50°C et 60°C. Ces résultats montrent que, de façon générale, le 1,4-DCB semble se dégrader plus rapidement que le 1,2-DCB et le 1,3-DCB. Le fait que l'oxydation se produise en milieu aqueux ou en suspension de sol ne modifie pas cette tendance.

Tableau 3.6

Cinétique d'oxydation du dichlorobenzène (somme des trois isomères du DCB) en milieu aqueux et dans une suspension de sol

État	Température (°C)	Constante de pseudo 1er ordre du 1,2-DCB $k_{obs\ 1,2\text{-}DCB}$ (h^{-1})	Constante de pseudo 1er ordre du 1,3-DCB $k_{obs\ 1,3\text{-}DCB}$ (h^{-1})	Constante de pseudo 1er ordre du 1,4-DCB $k_{obs\ 1,4\text{-}DCB}$ (h^{-1})	Coefficient de corrélation (r^2)
Milieu aqueux	40	0,1674	0,1715	0,2121	0,93 / 0,90 / 0,95
	50	1,1278	1,0241	1,2938	0,83 / 0,80 / 0,91
	60	2,6765	2,3629	2,6622	0,62 / 0,62 / 0,63
Suspension de sol	40	0,0371	0,0344	0,0690	0,96 / 0,91 / 0,82
	50	0,3822	0,3594	0,5154	0,78 / 0,82 / 0,78
	60	1,6213	1,5850	1,7369	0,89 / 0,87 / 0,85

Les constantes de décomposition du persulfate ont aussi été déterminées lors des deux séries d'essais d'oxydation du DCB (tableau 3.7). Celles-ci permettent d'observer que la cinétique de décomposition du persulfate est influencée par la présence de DCB. En effet, les $k_{obs_persulfate}$ sont tous plus grands que ceux obtenus dans les mêmes conditions en absence de DCB. Ce phénomène est explicable à partir du mécanisme de production radicalaire proposé par Bartlett et Cotman (1949) que nous avons évoqué précédemment. Ces derniers mentionnent notamment que les radicaux libres organiques produits par l'oxydation de composés organiques ont pour effet de catalyser la décomposition du persulfate.

Tableau 3.7

Efficacité relative de l'oxydation du dichlorobenzène
(somme des trois isomères du DCB) par le persulfate catalysé

État	Température (°C)	$k_{obs_persulfate}$ (h^{-1})	k_{obs_DCB} (h^{-1})	$\frac{k_{obs_DCB}}{k_{obs_persulfate}}$
Milieu aqueux	40	0,0059	0,1859	31,5
	50	0,0212	1,1522	54,3
	60	0,0511	2,5987	50,9
Suspension de sol	40	0,0083	0,0501	6,0
	50	0,0240	0,4266	17,8
	60	0,0575	1,7105	29,7

3.3.5 Efficacité relative du traitement et température optimale

Le tableau 3.7 dresse un portrait de la situation concernant l'efficacité relative de l'oxydation chimique du DCB par le persulfate de sodium catalysé par la chaleur. Celle-ci se calcule en déterminant le rapport des constantes de pseudo-premier ordre obtenues pour l'oxydation du DCB et la décomposition du persulfate (k_{obs_DCB} / $k_{obs_persulfate}$) à une même température. Plus le rapport est élevé, plus grande est l'efficacité du traitement, puisque ceci

implique une oxydation rapide du DCB jumelée à une décomposition lente du persulfate. Selon cette définition, on obtient une efficacité optimale à 50°C dans une solution aqueuse et à 60°C dans une boue liquide pour un rapport molaire persulfate/DCB de 100/1. Ceci souligne que l'augmentation de la température d'activation en présence de sol à 60°C produit non seulement un taux de dégradation équivalent à celui obtenu à 50°C en milieu aqueux, mais aussi que cet accroissement de la température ne se traduit pas par une décomposition excessive du persulfate étant donné la neutralisation de l'acidité par le tampon carbonaté.

3.4 Conclusions

La température d'activation a été un facteur prédominant dans le contrôle de l'oxydation du DCB par le persulfate, car elle produit un accroissement de la décomposition du persulfate en radical libre sulfate qui s'accompagne d'une production d'acidité catalytique. Par ailleurs, le persulfate ne s'est pas décomposé plus rapidement en présence de sol, du fait probable de mécanismes opposés, notamment une catalyse par des radicaux libres organiques et une diminution du taux de décomposition par la neutralisation de l'acidité. Également, la perte de persulfate par décomposition a été limitée à 25% entre 40°C et 60°C. Cette décomposition suit une cinétique de pseudo-premier ordre en milieu aqueux et en suspension de sol.

Par ailleurs, tant en milieux aqueux qu'en suspension de sol, la cinétique d'oxydation chimique du DCB peut être représentée par un modèle cinétique de pseudo-premier ordre. La température d'activation est aussi un facteur prédominant sur le contrôle du taux d'oxydation du DCB. En milieu aqueux, une dégradation quasi-complète du DCB a été observée après seulement 6 heures pour des températures de 50°C et 60°C. En suspension de sol, l'oxydation du DCB est plus lente qu'en milieu aqueux. Une dégradation quasi-complète du DCB a été observée seulement à 60°C, alors qu'à 50°C, elle atteint 90%. L'oxydation du DCB à une température d'activation de 40°C est moins rapide. Après 6 heures de réaction à cette température, la dégradation de DCB atteint 64% en milieu aqueux et 26% en suspension de sol. L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du DCB par le persulfate catalysé a été estimée pour des températures variant entre 40°C et 60°C, à 115 kJ/mole en milieu aqueux et à 153 kJ/mole en suspension de sol. Il est probable que le tampon carbonaté, qui s'est développé dans la suspension suite à la dissolution des carbonates solides, ait consommé des radicaux libres sulfate et hydroxyle. Une évaluation de l'efficacité de l'oxydation du DCB a montré qu'en suspension de sol, il est plus efficace d'augmenter la température d'activation qu'en milieu aqueux. Enfin, mentionnons que parmi les trois isomères du DCB, le 1,4-DCB a montré un taux d'oxydation plus rapide que le 1,2-DCB et le 1,3-DCB.

La décomposition limitée du persulfate à des températures de moins de 40°C confirme l'hypothèse de la stabilité du persulfate. Toutefois, afin de poursuivre le développement de cette technique, il serait nécessaire d'effectuer des essais à l'aide de différents types de sols pour préciser davantage l'influence des constituants du sol sur la décomposition du persulfate ainsi que sur le taux d'oxydation des contaminants organiques. Il sera nécessaire de préciser l'influence du rapport molaire persulfate/DCB afin de pouvoir optimiser la concentration initiale de persulfate. Finalement, il sera également nécessaire d'évaluer l'efficacité du persulfate dans un sol (comparativement à la suspension étudiée ici) afin d'étudier la cinétique d'oxydation ainsi que la demande du sol en oxydant en fonction des caractéristiques du milieu (ex. porométrie, hétérogénéité hydrodynamique et chimique, conductivité hydraulique). L'activation thermique du persulfate devra également faire l'objet d'une validation dans un sol. La possibilité de chauffer *in situ* un sol à des fins d'extraction de vapeur est déjà documentée. Forget *et al.* (2003) rapportent notamment des températures de 80°C au centre de cellules de chauffage de sol par conduction.

3.4.1 Remerciement

Les auteurs tiennent à remercier Élisabeth Charest pour son aide technique ainsi que MM. Christian Gosselin et Éric Bergeron de la firme Golder Associés Ltée pour leur collaboration lors de l'obtention des échantillons de sol et pour leurs commentaires durant la phase initiale du projet. Ils désirent également remercier les évaluateurs anonymes pour leurs commentaires éclairés.

CONCLUSION

La réhabilitation des terrains contaminés est devenue une priorité. Toutefois, certains contaminants demeurent difficiles à traiter par les méthodes traditionnelles et ce, dans des délais et à des coûts raisonnables. Il y a donc un urgent besoin de développer des méthodes novatrices et efficaces ou d'améliorer des méthodes existantes pour pallier à cette lacune. Ainsi, l'OCIS à l'aide du persulfate activé par la chaleur semble être l'une de ces méthodes prometteuses qui permettra de traiter les sols et les eaux souterraines de façon efficace.

Cette étude visait à évaluer la faisabilité d'une oxydation chimique du DCB à l'aide du persulfate de sodium soumis à une activation thermique et ce, en milieu aqueux ainsi qu'en suspension de sol. Cet objectif visait à répondre à un besoin d'améliorer les connaissances sur l'utilisation du persulfate pour l'oxydation chimique de composés organiques dans les sols contaminés et particulièrement pour l'oxydation du DCB pour laquelle pratiquement aucune donnée n'existe. Un objectif secondaire était de définir une gamme de températures d'oxydation permettant d'obtenir un taux élevé d'oxydation du DCB tout en limitant la perte de persulfate due à des consommateurs naturels présents dans le sol.

Pour ce faire, les aspects suivants ont été investigués :

1) la caractérisation physico-chimique du sol utilisé dans le cadre de la présente étude (granulométrie, pH, % de matières organiques et % de carbonates solides);

2) la décomposition du persulfate en milieu aqueux pour différentes températures, en absence de contaminant, afin de déterminer la cinétique de dégradation spontanée du persulfate;

3) la décomposition du persulfate dans une suspension de sol pour différentes températures, en absence de contaminant, afin d'évaluer la demande du sol en persulfate;

4) l'oxydation chimique du DCB par le persulfate activé par la chaleur pour différentes températures, en milieu aqueux, afin d'évaluer la faisabilité de la méthode pour ce milieu;

5) l'oxydation chimique du DCB par le persulfate activé par la chaleur pour différentes températures, en suspension de sol, afin d'évaluer la faisabilité de la méthode pour ce milieu.

Les conclusions relatives aux résultats obtenus ont été présentées à la fin de l'article scientifique, au chapitre précédent. Ainsi, afin d'éviter la redondance, voici le résumé des principales conclusions :

1) la décomposition du persulfate en milieu aqueux et en suspension de sol suit une cinétique de pseudo-premier ordre pour les conditions expérimentales étudiées. Cette cinétique est semblable dans les deux milieux, pour le sol utilisé. Les caractéristiques du sol, notamment sa capacité tampon, ont probablement empêché la création d'un écart significatif entre les cinétiques de décomposition dans les deux milieux;

2) l'oxydation chimique du DCB par le persulfate soumis à une activation thermique en milieu aqueux et en suspension de sol suit également une cinétique de pseudo-premier ordre pour les conditions expérimentales étudiées. Cette cinétique d'oxydation du DCB est principalement influencée par la température d'activation. Le taux de dégradation du DCB en suspension de sol est plus lent qu'en milieu aqueux;

3) le 1,4-DCB a démontré un taux d'oxydation plus rapide que le 1,2-DCB et le 1,3-DCB dans les deux milieux étudiés, soit en milieu aqueux et en suspension de sol;

4) l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du DCB par le persulfate activé par la chaleur est d'environ 115 kJ/mole en milieu aqueux et 153 kJ/mole en suspension de sol, pour des températures variant entre 40 et 60°C.

Originalité et contribution scientifique

Cette étude a permis d'établir de nouvelles connaissances sur l'oxydation des isomères du DCB à l'aide du persulfate de sodium soumis à une activation thermique ainsi que de démontrer la faisabilité et le potentiel de cette méthode d'oxydation.

Cette étude contribue à l'avancement des connaissances scientifiques en ce qui concerne la réhabilitation des sols et de l'eau souterraine contaminés par les DCB, et ce, des façons suivantes :

- en obtenant des cinétiques de dégradation et des énergies d'activation du DCB lorsque celui-ci est oxydé par le persulfate de sodium catalysé par la chaleur;
- en obtenant des données sur le fonctionnement du persulfate dans un contexte d'oxydation chimique de contaminants organiques dans un sol, notamment concernant sa décomposition thermique et la demande du sol en persulfate. Les résultats obtenus ont notamment permis de souligner les mécanismes complexes qui peuvent influencer ce dernier paramètre;
- en démontrant la faisabilité d'utiliser le persulfate de sodium catalysé par la chaleur pour oxyder le DCB.

Développements futurs

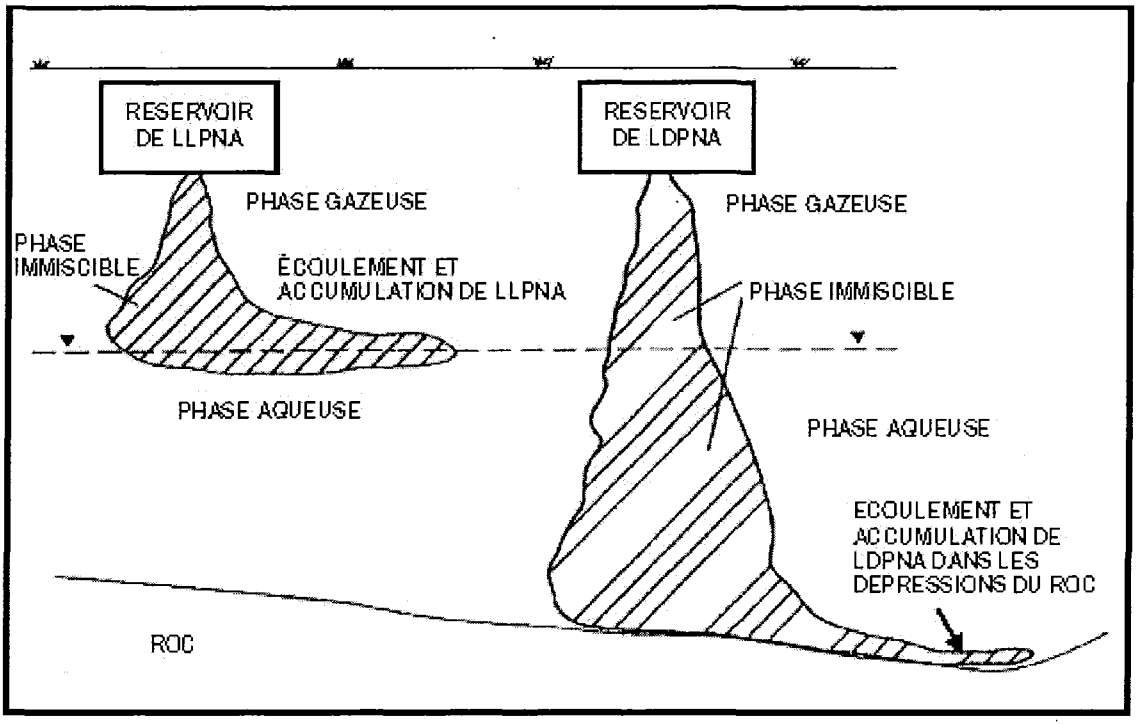
Suite à cette études, quelques pistes de recherches futures ont été identifiées afin d'approfondir les connaissances concernant le fonctionnement du persulfate dans un contexte d'OCIS :

- l'utilisation de sols ayant des propriétés physico-chimiques (matière organique, carbonates insolubles et pH) différentes du sol utilisé au cours de la présente recherche permettrait de mieux définir l'influence de celles-ci sur les taux de décomposition du persulfate et d'oxydation du DCB et d'autres contaminants;

- un plus large éventail de rapports molaires oxydant/contaminant permettrait d'optimiser la concentration initiale en persulfate et d'observer l'influence de ce rapport sur le taux d'oxydation du DCB;
- étant donné le potentiel du procédé, des essais devraient être réalisés sur d'autres contaminants récalcitrants ainsi que sur une combinaison de contaminants habituellement rencontrés sur les sites contaminés afin d'en vérifier l'efficacité;
- des essais d'oxydation en colonne de laboratoire seraient également pertinents afin d'évaluer la réponse du procédé à la mise à l'échelle d'un milieu poreux hétérogène et évaluer les ajustements nécessaires au procédé pour cette mise à l'échelle. De plus, cette colonne permettrait d'évaluer l'efficacité du dispositif de chauffage *in situ* pour l'activation du persulfate.

ANNEXE I

COMPORTEMENT DU LLPNA ET DU LDPNA DANS L'ENVIRONNEMENT DE SUBSURFACE

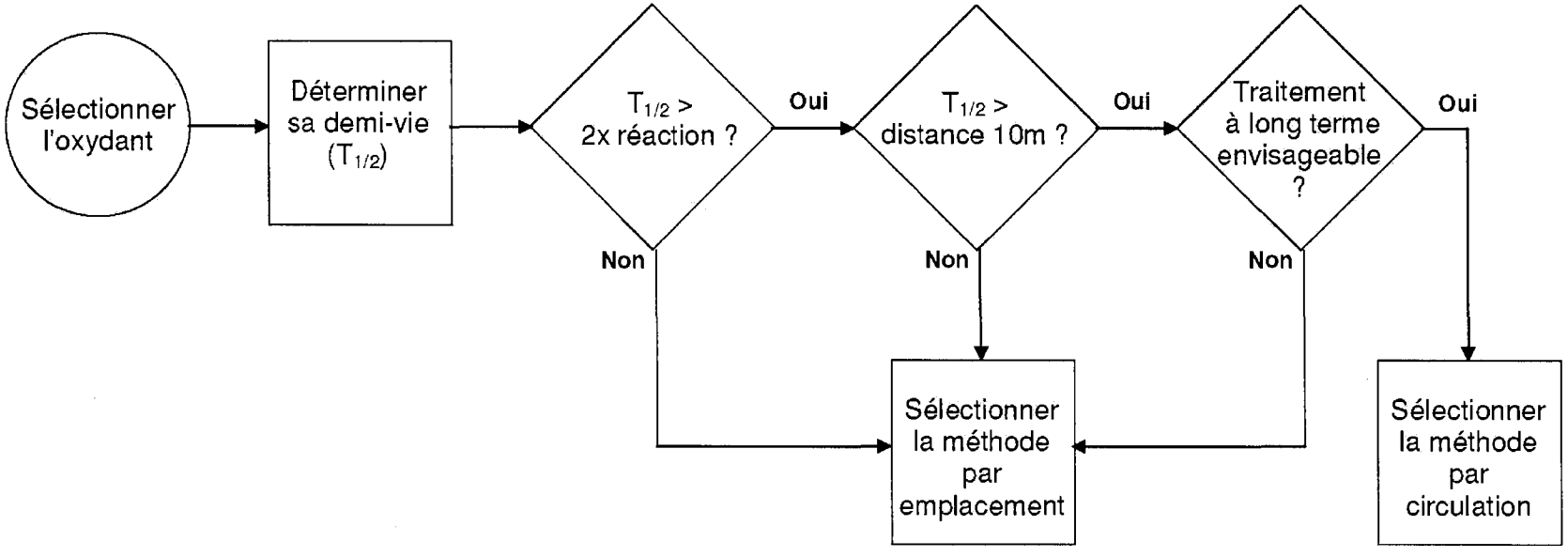


Source : Cette figure a été adaptée du livre de M. Suthan S. Suthersan, *Remediation engineering: design concepts*, p. 17.

ANNEXE II

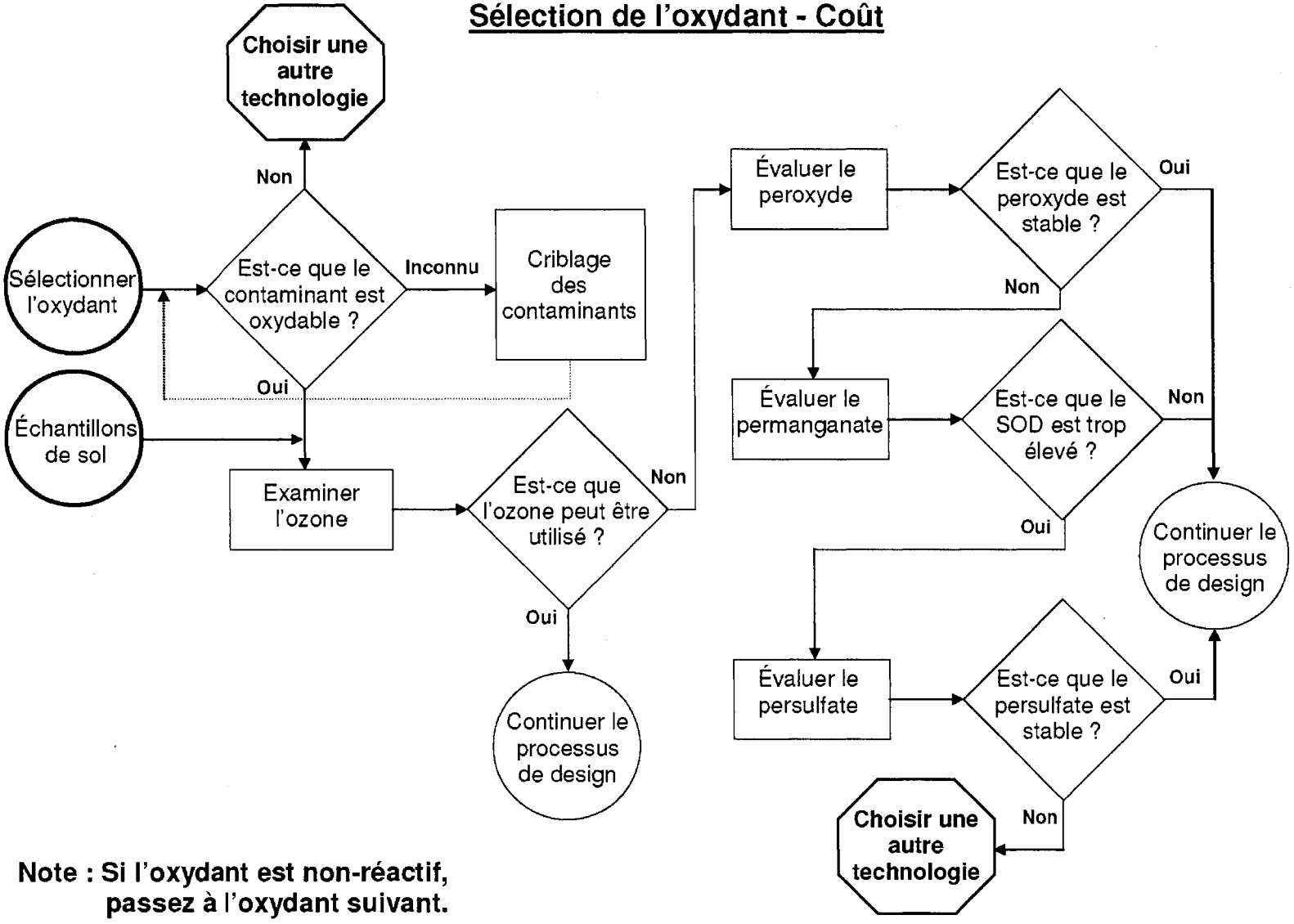
ARBRES DÉCISIONNELS

Sélection de la méthode d'application



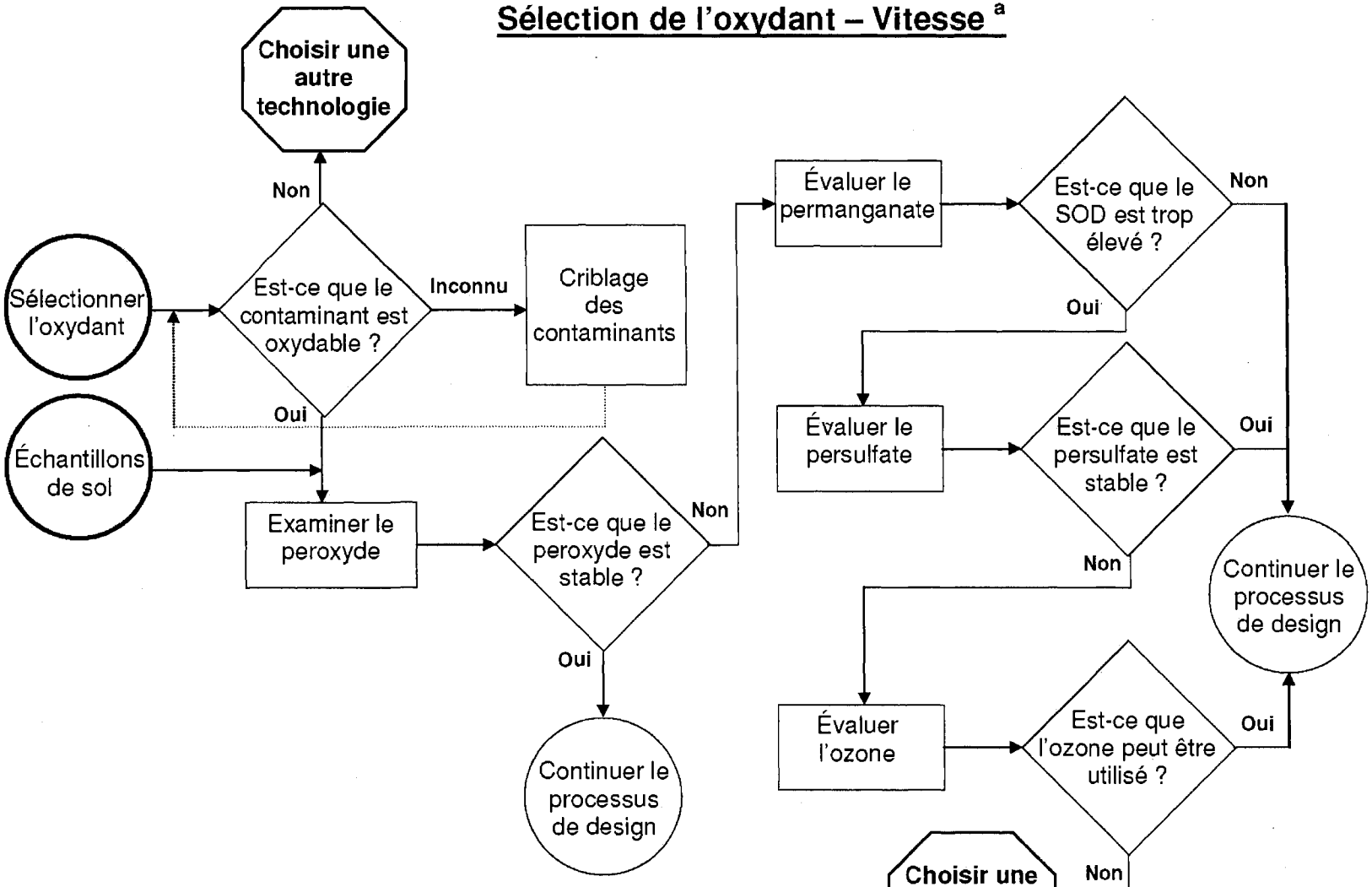
Source : Les trois arbres décisionnels présentés à l'annexe II ont été adaptés de la présentation de M. Richard A. Brown, *In Situ Chemical Oxidation : Performance, Practice, and Pitfalls*, p. 24-25-26. La présentation a été réalisée dans le cadre du 2003 AFCEE Technology Transfer Workshop, à San Antonio (Texas), le 25 février 2003.

Sélection de l'oxydant - Coût



Note : Si l'oxydant est non-réactif, passez à l'oxydant suivant.

Sélection de l'oxydant – Vitesse [a]



Note : Si l'oxydant est non-réactif, passez à l'oxydant suivant.

[a] Réhabilitation du site

ANNEXE III

PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

PROTOCOLE – PRÉPARATION D'UNE SOLUTION CONTAMINÉE AU DICHLOROBENZÈNE

Matériel

- Bouteille en verre ambré de 60 ml munie d'un bouchon avec un septum en silicone recouvert de téflon
- Bouteille en verre ambré de 250 ml munie d'un bouchon avec un septum en silicone recouvert de téflon

Réactifs

- 1,2-dichlorobenzène ($C_6H_4Cl_2$, certifié, pureté 99,5% molaire, Fisher Scientifique)
- 1,3-dichlorobenzène ($C_6H_4Cl_2$, pureté 98%, Acros Organics)
- 1,4-dichlorobenzène ($C_6H_4Cl_2$, pureté 97%, Acros)

Protocole

1) Préparer les contenants et accessoires par un lavage préalable avec un savon de laboratoire suivi de deux rinçages à l'eau distillée.
2) Peser 10 g de 1,4-dichlorobenzène.
3) Dans la bouteille ambrée de 60 ml, insérer la barre magnétique, puis 8 ml de 1,2-dichlorobenzène et 2 ml de 1,3-dichlorobenzène.
4) Ajouter le 1,4-dichlorobenzène et mettre immédiatement le bouchon.
5) Déposer la bouteille sur la plaque agitatrice.
6) Mélanger la solution de dichlorobenzène pur pendant environ 15 minutes ou jusqu'à ce que tous les cristaux de 1,4-dichlorobenzène soient dissous.
7) Mettre 196 ml d'eau distillée (pour les essais en milieu aqueux) ou 200 ml (pour les essais en suspension de sol) et la barre magnétique dans la bouteille ambrée de 250 ml.

8) Ajouter 12,5 µl de la solution de dichlorobenzène pur et mettre immédiatement le bouchon.
9) Déposer la bouteille contenant la solution contaminée sur la plaque agitatrice.
10) Mélanger la solution contaminée durant toute la nuit.

PROTOCOLE – DÉCOMPOSITION DU PERSULFATE EN MILIEU AQUEUX

Matériel

- 6 erlenmeyers en téflon de 250 ml
- 6 bouteilles en polypropylène Nalgene de 250 mL

Réactif

- Persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$, ASC réactif, pureté 99+%, A&C Produits Chimiques Américains Ltée

Protocole

1) Préparer les contenants et accessoires par un lavage préalable avec un savon de laboratoire suivi de deux rinçages à l'eau distillée.
2) Mettre 135 ml d'eau distillée dans 6 erlenmeyers et y insérer une barre magnétique.
3) Préchauffer à la température désirée, les 6 plaques agitatrices chauffantes, incluant le bécher de 600 ml contenant un fond de 15 mm de sable et l'erlenmeyer avec 135 ml d'eau distillée muni d'un bouchon troué dans lequel est inséré un thermomètre (voir figure 3.2). Régler la vitesse d'agitation à 600 rpm.
4) Lorsque la température désirée est atteinte, ajouter lentement sur les parois de l'erlenmeyer, 15 ml de persulfate de sodium à 10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L (série 1) ou à 100 000 mg $Na_2S_2O_8$/L (série 2).
5) Répéter l'étape 4 pour tous les erlenmeyers. La solution aura une concentration d'environ 1 000 mg $Na_2S_2O_8$/L (série 1) et 10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L (série 2).
6) À toutes les heures, sacrifier un erlenmeyer en le plongeant dans un bain de glace pendant 5 à 10 minutes afin d'arrêter la réaction (la température doit redescendre à environ 25°C).
7) Mettre la solution dans une bouteille Nalgene.
8) Mesurer le pH dans la solution à l'aide du pH-mètre.
9) Conserver les solutions au réfrigérateur jusqu'au moment des analyses.

PROTOCOLE - DEMANDE DU SOL EN PERSULFATE

Matériel

- 6 erlenmeyers en téflon de 250 ml
- 6 bouteilles en polypropylène Nalgene de 250 mL

Réactif

- Persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$, ASC réactif, pureté 99+%, A&C Produits Chimiques Américains Ltée

Protocole

1) Préparer les contenants et accessoires par un lavage préalable avec un savon de laboratoire suivi de deux rinçages à l'eau distillée.
2) Mettre 135 ml d'eau distillée dans 6 erlenmeyers et y insérer une barre magnétique.
3) Préchauffer à la température désirée, les 6 plaques agitatrices chauffantes, incluant le bécher de 600 ml contenant un fond de 15 mm de sable et l'erlenmeyer avec 135 ml d'eau distillée muni d'un bouchon troué dans lequel est inséré un thermomètre (voir figure 3.2). Régler la vitesse d'agitation à 600 rpm.
4) Homogénéiser manuellement le sol non contaminé et peser, 6 fois, l'équivalent de 15 g de sol sec dans une nacelle de plastique.
5) Lorsque la température désirée est atteinte, transférer le sol dans chacun des erlenmeyers.
6) Ajouter, lentement sur les parois de l'erlenmeyer, 15 ml de persulfate de sodium à 100 000 mg $Na_2S_2O_8$/L.
7) Répéter l'étape 6 pour tous les erlenmeyers. La suspension de sol aura un rapport massique sol/solution d'environ 1/10 et une concentration d'environ 10 000 mg $Na_2S_2O_8$/L.
8) À toutes les heures, sacrifier un erlenmeyer en le plongeant dans le bain de glace pendant 5 à 10 minutes afin d'arrêter la réaction (la température doit redescendre à environ 25°C).

9) Transférer le contenu de l'erlenmeyer dans des tubes coniques.
10) Mettre les tubes coniques dans la centrifugeuse pendant 5 minutes à 2000 rpm.
11) Décanter la solution dans une bouteille Nalgene.
12) Mesurer le pH dans la solution à l'aide du pH-mètre.
13) Conserver les solutions au réfrigérateur jusqu'au moment des analyses.

PROTOCOLE – OXYDATION CHIMIQUE DU DCB PAR LE PERSULFATE ACTIVÉ PAR LA CHALEUR EN MILIEU AQUEUX

Matériel

- 5 bouteilles ''Boston-Round'' en verre ambré de 250 ml munies d'un bouchon avec un septum en silicone recouvert de téflon et d'une barre magnétique et contenant 196 ml de solution contaminée

Réactif

- Persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$, ASC réactif, pureté 99+%, A&C Produits Chimiques Américains Ltée)

Protocole

1) Préparer les contenants et accessoires par un lavage préalable avec un savon de laboratoire suivi de deux rinçages à l'eau distillée.
2) Réaliser 3 fois le montage qui est illustré à la figure 3.3. Cependant, ne pas mettre immédiatement les bouteilles contenant l'eau contaminée sur les plaques agitatrices chauffantes.
3) Préchauffer les plaques à la température désirée.
4) Mettre les 5 bouteilles contenant l'eau contaminée sur la table.
5) Insérer la seringue au travers du bouchon de silicone et retirer le poussoir.
6) Injecter, à l'aide de la pipette, 4 ml de solution de persulfate de sodium de 500 g $Na_2S_2O_8$/L à l'intérieur de la seringue.
7) Remettre le poussoir et injecter la solution de persulfate dans la solution contaminée.
8) Agiter vigoureusement la bouteille pendant 30 secondes.
9) Déposer la bouteille sur la plaque.
10) Refaire les étapes 5 à 9 pour toutes les bouteilles (Pour la bouteille-témoin, le 4 ml de persulfate doit être remplacé par de l'eau distillée, puis passer directement à l'étape 12. Pour la bouteille permettant de déterminer la concentration initiale, passer directement à l'étape 12.).

11) À toutes les 2 heures, sacrifier une bouteille en la plongeant dans un bain de glace pendant 5 à 10 minutes afin d'arrêter la réaction (la température doit redescendre à environ 25°C).
12) Verser une partie du contenu de la bouteille dans un récipient à échantillon.
13) Conserver les bouteilles et les récipients au réfrigérateur jusqu'au moment des analyses.

PROTOCOLE – OXYDATION CHIMIQUE DU DCB PAR LE PERSULFATE ACTIVÉ PAR LA CHALEUR EN SUSPENSION DE SOL

Matériel

- 5 bouteilles ''Boston-Round'' en verre ambré de 250 ml munies d'un bouchon avec un septum en silicone recouvert de Teflon et d'une barre magnétique et contenant 200 ml de solution contaminée
- 4 bouteilles en polypropylène Nalgene de 250 mL
- Filtres en microfibre de verre (Ahlstrom, porosité 1,2 – 1,5 µm)

Réactif

- Persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$, ASC réactif, pureté 99+%, A&C Produits Chimiques Américains Ltée)

Protocole

1) Préparer les contenants et accessoires par un lavage préalable avec un savon de laboratoire suivi de deux rinçages à l'eau distillée.
2) Réaliser 3 fois le montage qui est illustré à la figure 3.3.
3) Homogénéiser manuellement le sol non contaminé et peser, 5 fois, l'équivalent de 20 g de sol sec dans une nacelle de plastique.
4) Transférer le sol dans chacune des solutions contaminées afin d'obtenir un rapport massique sol/solution d'environ 1/10 et remettre le bouchon.
5) Mélanger la suspension de sol durant 24 heures afin d'assurer l'équilibre des contaminants dans celle-ci.
6) Mettre les 5 bouteilles contenant la suspension de sol contaminée sur la table.
7) Préchauffer les plaques à la température désirée.
8) Insérer la seringue au travers du bouchon de silicone et retirer 4 ml de surnageant.
9) Insérer à nouveau la seringue au travers du bouchon de silicone et retirer le poussoir.
10) Injecter, à l'aide de la pipette, 4 ml de solution de persulfate de sodium de 500 g $Na_2S_2O_8$/L à l'intérieur de la seringue.

11) Remettre le poussoir et injecter la solution de persulfate dans la suspension de sol contaminée.
12) Agiter vigoureusement la bouteille pendant 30 secondes.
13) Déposer la bouteille sur la plaque.
14) Refaire les étapes 8 à 13 pour toutes les bouteilles à l'exception de la bouteille-témoin qui ne doit pas recevoir de persulfate (Pour la bouteille-témoin, le 4 ml de persulfate doit être remplacé par de l'eau distillée, puis passer directement à l'étape 16. Pour la bouteille permettant de déterminer la concentration initiale, passer directement à l'étape 16.).
15) À toutes les 2 heures, sacrifier une bouteille en la plongeant dans un bain de glace pendant 5 à 10 minutes afin d'arrêter la réaction (la température doit redescendre à environ 25°C).
16) Procéder à la filtration des boues sur un filtre en microfibre de verre, placé dans un entonnoir Buchner, dans un erlenmeyer à filtration de 250 ml relié à une pompe. Rincer l'erlenmeyer, le bouchon, la barre magnétique et le thermomètre avec de l'eau distillée. Durant la filtration, rincer le sol 3 fois avec de l'eau distillée.
17) Récupérer le sol dans un récipient à échantillon.
18) Selon le volume de filtrat récupéré, compléter à 150 ou 200 ml, puis transférer dans une bouteille Nalgene (Pour la bouteille-témoin, ne pas récupérer le filtrat.).
19) Conserver les bouteilles et les récipients au réfrigérateur jusqu'au moment des analyses.

PROTOCOLE – OXYDATION CHIMIQUE DU DCB PAR LE PERSULFATE ACTIVÉ PAR LA CHALEUR EN SUSPENSION DE SOL

Matériel

- 5 bouteilles ''Boston-Round'' en verre ambré de 250 ml munies d'un bouchon avec un septum en silicone recouvert de Teflon et d'une barre magnétique et contenant 200 ml de solution contaminée
- 4 bouteilles en polypropylène Nalgene de 250 mL
- Filtres en microfibre de verre (Ahlstrom, porosité 1,2 – 1,5 μm)

Réactif

- Persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$, ASC réactif, pureté 99+%, A&C Produits Chimiques Américains Ltée)

Protocole

1) Préparer les contenants et accessoires par un lavage préalable avec un savon de laboratoire suivi de deux rinçages à l'eau distillée.
2) Réaliser 3 fois le montage qui est illustré à la figure 3.3.
3) Homogénéiser manuellement le sol non contaminé et peser, 5 fois, l'équivalent de 20 g de sol sec dans une nacelle de plastique.
4) Transférer le sol dans chacune des solutions contaminées afin d'obtenir un rapport massique sol/solution d'environ 1/10 et remettre le bouchon.
5) Mélanger la suspension de sol durant 24 heures afin d'assurer l'équilibre des contaminants dans celle-ci.
6) Mettre les 5 bouteilles contenant la suspension de sol contaminée sur la table.
7) Préchauffer les plaques à la température désirée.
8) Insérer la seringue au travers du bouchon de silicone et retirer 4 ml de surnageant.
9) Insérer à nouveau la seringue au travers du bouchon de silicone et retirer le poussoir.
10) Injecter, à l'aide de la pipette, 4 ml de solution de persulfate de sodium de 500 g $Na_2S_2O_8$/L à l'intérieur de la seringue.

11) Remettre le poussoir et injecter la solution de persulfate dans la suspension de sol contaminée.
12) Agiter vigoureusement la bouteille pendant 30 secondes.
13) Déposer la bouteille sur la plaque.
14) Refaire les étapes 8 à 13 pour toutes les bouteilles à l'exception de la bouteille-témoin qui ne doit pas recevoir de persulfate (Pour la bouteille-témoin, le 4 ml de persulfate doit être remplacé par de l'eau distillée, puis passer directement à l'étape 16. Pour la bouteille permettant de déterminer la concentration initiale, passer directement à l'étape 16.).
15) À toutes les 2 heures, sacrifier une bouteille en la plongeant dans un bain de glace pendant 5 à 10 minutes afin d'arrêter la réaction (la température doit redescendre à environ 25°C).
16) Procéder à la filtration des boues sur un filtre en microfibre de verre, placé dans un entonnoir Buchner, dans un erlenmeyer à filtration de 250 ml relié à une pompe. Rincer l'erlenmeyer, le bouchon, la barre magnétique et le thermomètre avec de l'eau distillée. Durant la filtration, rincer le sol 3 fois avec de l'eau distillée.
17) Récupérer le sol dans un récipient à échantillon.
18) Selon le volume de filtrat récupéré, compléter à 150 ou 200 ml, puis transférer dans une bouteille Nalgene (Pour la bouteille-témoin, ne pas récupérer le filtrat.).
19) Conserver les bouteilles et les récipients au réfrigérateur jusqu'au moment des analyses.

LISTE DE RÉFÉRENCES

ASTM D422-63. 2002. Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. 8 p.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2004. *Toxicological profile for dichlorobenzenes (Draft for Public Comment).* Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 458 p.

Banerjee, M., et Konar, R.S. 1984. *Comment on the Paper: Polymerization of Acrylonitrile Initiated by $K_2S_2O_8$-Fe(II) Redox System.* Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry. 22: 1193-1195.

Bartlett, P.D., et Cotman, J.D. 1949. *The Kinetics of the Decomposition of Potassium Persulfate in Aqueous Solutions of Methanol.* J. Am. Che. Soc., 71: 1419 – 1422.

Bougie, S., et Dubé, J.S. 2007. *Oxydation des isomères du dichlorobenzène à l'aide du persulfate de sodium soumis à une activation thermique.* J. Environ. Eng. Sci., 6: 397-407.

Brown, R.A. 2003. *In Situ Chemical Oxidation: Performance, Practice, and Pitfalls.* 2003 AFCEE Technology Transfer Workshop, San Antonio, Texas, 25 février 2003.

Centre de recherche en géotechnique (CRG) de l'Université McGill. 1989. Laboratory Manual. Document interne. Université McGill, Montréal (QC).

Chemicalland21.com. 2005. «m-dichlorobenzene». En ligne. <http://www.chemicalland21.com/arokorhi/industrialchem/organic/m-dichlorobenzene.html M-DICHLOROBENZENE.html>. Consulté le 17 juin 2005.

Dogliotti, L. et Hayon, E. 1967. *Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical anions. J. Phys. Chem.,* 71: 2511-2516.

Environmental Protection Agency (EPA). 1996. *Method 8260b. 2nd revision. Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).* 86 p.

Federal Remediation Technologies Roundtable (FRTR). 2006. «Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide». En ligne. <http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html>. Consulté le 23 janvier 2006.

Forget C., Gosselin C., Lemire C., Whyte L., Tardif L., Hains S., Millette D. et Tremblay J. 2003. *Réchauffement des sols versus migration des vapours et biodégradation lors d'extraction sous vide d'hydrocarbures légers.* Vecteur Environnement, 36 : 51-59.

GeoDelft, 2006. «Risk Management DNAPL». En ligne. <http://www.environmental-risk-management.co.uk/DNAPL.htm>. Consulté le 16 mars 2006.

Groupe de travail sur la gestion des lieux contaminés (GTGLC), 2006. «Les technologies d'assainissement des lieux contaminés : Manuel de référence». En ligne. <http://www.ec.gc.ca/etad/csmwg/pdf/site_mem_f.pdf>. Consulté le 16 mars 2006.

Hansch C., Leo A., et Hoekman D. 1995. *Exploring QSAR. Hydrophobic, electronic, and steric constants.* Washington, DC: American Chemical Society. 348 p.

Hesse, P.R. 1971. *A textbook of soil chemical analysis.* Londres: John Murray Publishers Ltd. 520 p.

House, D.A. 1962. *Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate.* Chem. Rev., 62: 185-203.

Huang, K.-C., Couttenye, R.A., et Hoag, G.E. 2002. *Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE).* Chemosphere, 49: 413-420.

Huang, K-C., Zhao, Z., Hoag, G.E., Dahmani, A., et Block, P.A. 2005. *Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation.* Chemosphere, 61: 551-560.

Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC). 2005. *Technical and Regulatory Guidance for In situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater.*, 2e ed. ISCO-2. Washington, D.C. 71 p.

Kolthoff, I.M., et Miller, I.K. 1951. *The Chemistry of Persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate Ion in aqueous medium.* J. Am. Chem. Soc., 73: 3055-3059.

Liang, C.J., Bruell, C.J., Marley, M.C., et Sperry, K.L. 2001. *Kinetics of thermally actived persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA).* First International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater, Niagara Falls (ON) 25 au 29 juin 2001.

Liang, C.J., Bruell, C.J., Marley, M.C., et Sperry, K.L. 2003. *Thermally actived persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil sluries.* Soil and Sediment Contamination, 12(2): 207-228.

Liang, C.J., Bruell, C.J., Marley, M.C., et Sperry, K.L. 2004a. *Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple.* Chemosphere, 55: 1213-1223.

Liang, C.J., Bruell, C.J., Marley, M.C., et Sperry, K.L. 2004b. *Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion.* Chemosphere, 55: 1225-1233.

Lide, D.R., 2000. *CRC handbook of chemistry and physics - Physical constants of organic compounds.* 81^{e} édition, CRC Press, Boca Raton, FL. 2556 p.

Mackay, D., et Shiu, W.Y. 1981. *A critical review of Henry's law constants for chemicals of environnemental interest.* J. Phys. Chem. Ref. Data., 10(4): 1175-1199.

Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEFQ), 1995. *Guide de procédures : assurance et contrôle de la qualité pour les travaux analytiques contractuels en chimie.* Publications du Québec, Sainte-Foy (QC). 52 p.

Price, G.J., et Clifton, A.A. 1996. *Sonochemical acceleration of persulfate decomposition. Polymer.,* 37(17): 3971-3973.

Suthersan, S. 1997. *Remediation engineering: design concepts.* Lewis, Boca Raton, FL. 384 p.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2005a. «National primary drinking water regulation, technical factsheet on: o-dichlorobenzene». En ligne. <http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-voc/o-dichlo.html>. Consulté le 17 juin 2005.

USEPA. 2005b. «National primary drinking water regulation, consumer factsheet on: para-dichlorobenzene (p-DCB) ». En ligne. <http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/c-voc/p-dichlo.html>. Consulté le 17 juin 2005.

Wagler, J.L., et Malley, J.P. 1994. *The removal of methyl tertiary-butyl ether from a model ground water using UV/peroxide oxidation.* Am. Water Works Assoc., 108: 236-261.

Xu, S.C., Zhou, H., Wei, X., et Jun, L. 1989. *The pH dependence and effects of the oxidative products of some aromatics compounds in ozonation under UV irradiation.* Ozone Sci. Eng., 11: 281-296.