

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
M. Ing.

PAR
Romy BACON SAVARD

OXYDATION CHIMIQUE DU PENTACHLOROPHÉNOL PAR LE PERSULFATE DE
SODIUM ACTIVÉ PAR LA CHALEUR

MONTRÉAL, LE 29 OCTOBRE 2014



Romy Bacon Savard, 2014



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

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 Duhaime, 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

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 19 SEPTEMBRE 2014

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Sébastien Dubé, professeur au département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure, pour son expertise et ses conseils tout au long de ce projet de recherche.

Je veux aussi remercier Michaël Dubois, technicien de l'application technologique et informatique au département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure, pour son aide précieuse et son expérience, ainsi que pour son support inébranlable lors des moments difficiles.

Finalement, je tiens à remercier Martin Desrochers et Carl Ouellet, professeurs au Collège Édouard-Montpetit, pour leur expérience et leurs conseils qui ont savamment guidé mes réflexions, mais aussi pour leur passion contagieuse et leur patience infinie.

OXYDATION CHIMIQUE DU PENTACHLOROPHÉNOL PAR LE PERSULFATE DE SODIUM ACTIVÉ PAR LA CHALEUR

Romy BACON SAVARD

RÉSUMÉ

Ce mémoire étudie l'oxydation chimique du pentachlorophénol (PCP), un agent de traitement du bois, par le persulfate de sodium activé par la chaleur. L'activation thermique du persulfate de sodium a été étudiée, en milieu aqueux et en suspension de sol (rapport sol : eau de 1 : 5), à des températures variant entre 23°C et 80°C. Les essais d'oxydation ont été effectués, à 60°C, en milieu aqueux, en suspension de sol, en suspension de sol contenant du carbonate insoluble (teneur en solides de 10 %) et en suspension de sol contenant des métaux typiquement retrouvés sur les sites de traitement du bois, soit : l'arsenic (1500 mg/kg), le cuivre (1500 mg/kg) et le chrome (2000 mg/kg). En milieu aqueux, 99 % du PCP a été dégradé après 6 heures de réaction. Dans les différentes suspensions de sol, les taux d'oxydation du PCP ont été: après 12 heures, 86 % en suspension de sol et 84 % en suspension de sol contenant des métaux et, après 10 heures, 96 % en suspension de sol contenant 10 % de carbonate insoluble. Dans les suspensions de sol, la demande du sol en oxydant (DSO) accélère la dégradation du persulfate et diminue l'oxydation du PCP. Le contrôle du pH est un élément clé pour assurer le succès de l'oxydation chimique du PCP par le persulfate activé par la chaleur.

Mots clés : persulfate, pentachlorophénol, activation thermique, oxydation chimique, sol.

CHEMICAL OXIDATION OF PENTACHLOROPHENOL BY THERMALLY ACTIVATED SODIUM PERSULFATE

Romy BACON SAVARD

ABSTRACT

This master's thesis studies the chemical oxidation of the wood preservative pentachlorophenol (PCP) by thermally activated sodium persulfate. Thermal activation of sodium persulfate at temperatures ranging from 23°C to 80°C was studied in aqueous media and soil slurry (20 % total solids). Oxidation tests were carried out at 60°C in aqueous media, soil slurry, soil slurry containing insoluble carbonates (10 % total solids) and soil slurry containing metals typically found on wood-treating sites, including: copper (1500 mg/kg), chrome (2000 mg/kg) and arsenic (1500 mg/kg). In aqueous media, 99 % of PCP was degraded with a reaction time of 6 hours. After 12 hours, PCP oxidation rates were: 86 % in soil slurry and 84 % in soil slurry containing metals. With a reaction time of 10 hours, 96 % of PCP was degraded in soil slurry containing insoluble carbonates. In experiments conducted in soil, soil oxidant demand (SOD) accelerated the degradation of persulfate and decreased PCP oxidation. pH control is a key element for the success of chemical oxidation of PCP by thermally activated persulfate.

Keywords: persulfate, pentachlorophenol, thermal activation, chemical oxidation, soil.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA BIBLIOGRAPHIE	11
1.1 Oxydation chimique <i>in situ</i>	11
1.1.1 Avantages et désavantages de l'oxydation chimique <i>in situ</i>	11
1.1.2 Potentiel rédox (E^0)	13
1.1.3 Oxydants utilisés pour la décontamination	13
1.1.3.1 Peroxyde d'hydrogène et la réaction de Fenton	14
1.1.3.2 Ozone	15
1.1.3.3 Permanganate	16
1.1.3.4 Persulfate de sodium	17
1.2 Chimie du persulfate de sodium	17
1.2.1 Effet de la température	19
1.2.2 Effet des métaux	22
1.2.3 Effet des ultra-violets	23
1.2.4 Influence du pH	24
1.2.5 Influence de la demande du sol en oxydant	25
1.2.5.1 Matière organique	26
1.2.5.2 Ions chlorure, carbonate et bicarbonate	27
1.2.5.3 Métaux réduits	28
1.2.5.4 Minéraux	29
1.2.6 Influence de la force ionique	29
1.2.7 Influence de la structure moléculaire du contaminant	30
1.2.8 Oxydation chimique des contaminants organiques par le persulfate	30
1.2.9 Avantages et désavantages du persulfate de sodium	31
CHAPITRE 2 MATÉRIEL ET MÉTHODES	33
2.1 Activation et dégradation du persulfate	33
2.1.1 Dégradation du persulfate en milieu aqueux	33
2.1.2 Dégradation du persulfate en suspension de sol	33
2.1.3 Oxydation du pentachlorophénol en milieu aqueux	34
2.1.4 Oxydation du pentachlorophénol en suspension de sol	35
2.2 Sol	36
2.3 Solutions	37
2.4 Appareillage	38
2.5 Analyses des concentrations du persulfate et du pentachlorophénol	39
2.6 Assurance de la qualité	41
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION	43
3.1 Dégradation du persulfate de sodium en fonction de la température en milieu aqueux et en suspension de sol	43

3.2	Dégradation du persulfate de sodium en fonction de la température en suspension de sol contenant du carbonate de calcium (CaCO_3) et des métaux.....	49
3.3	Énergies d'activation pour la dégradation du persulfate de sodium.....	54
3.4	Effet du pH sur la solubilité et la toxicité du PCP.....	56
3.5	Oxydation du PCP par le persulfate de sodium activé par la chaleur en milieu aqueux et en suspensions de sol (SS, SS avec CaCO_3 et SS avec métaux).....	59
3.6	Efficacité relative de l'oxydation chimique.....	66
3.7	Sous-produits de la dégradation incomplète du pentachlorophénol.....	67
	CONCLUSION.....	69
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	73

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 0.1	Propriétés physico-chimiques du pentachlorophénol (PCP).....1
Tableau 0.2	Définition des critères génériques de sol selon la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés du MDDELCC et limites maximales acceptables en mg/kg de matière sèche (ppm) déterminées pour les sols contaminés par le pentachlorophénol.....4
Tableau 1.1	Espèces réactives, potentiels rédox (E^0) et temps de persistance dans les sols des différents oxydants.....14
Tableau 2.1	pH, concentrations de carbone organique total (COT), carbonate de calcium insoluble (CaCO_3), fer (Fe), manganèse (Mn) et cuivre (Cu) ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour caractériser le sol.....37
Tableau 3.1	Dégradation du persulfate en fonction de la température et du temps ainsi que les coefficients de corrélation (r^2), les constantes de dégradation observées de pseudo-premier ordre (k_{obs}) et les demi-vies ($t_{1/2}$)44
Tableau 3.2	pH des solutions de persulfate, en milieu aqueux et en suspension de sol, en fonction du temps et de la température.....48
Tableau 3.3	Taux de dégradation du persulfate en fonction de la température, du temps et des constituants des suspensions de sol (CaCO_3 et métaux) ainsi que les coefficients de corrélation (r^2), les constantes de dégradation observées de pseudo-premier ordre (k_{obs}) et les demi-vies ($t_{1/2}$)50
Tableau 3.4	pH des suspensions de sol (SS) en fonction du temps, de la température en présence de CaCO_3 et d'une combinaison de CaCO_3 et de métaux50
Tableau 3.5	Énergie d'activation du persulfate, coefficients de corrélation (r^2) et pH (à 40°C et 60°C après 6 heures de réaction) en fonction du milieu55
Tableau 3.6	pH des solutions de PCP et de persulfate en milieu aqueux (MA) et en suspension de sol (SS) à 60°C en fonction du temps et des constituants des SS : CaCO_3 (SS et CaCO_3) et métaux (SS et métaux).....58

Tableau 3.7	Oxydation du PCP par le persulfate en milieu aqueux à 60°C en fonction du temps, ainsi que le coefficient de corrélation (r^2), la constante de dégradation observée de pseudo-premier ordre (k_{obs}) et la demi-vie ($t_{1/2}$)59
Tableau 3.8	Oxydation du PCP par le persulfate en suspension de sol (SS) à 60°C en fonction du temps, des différents constituants des SS (carbonate de calcium (CaCO_3) et métaux) ainsi que les coefficients de corrélation (r^2), les constantes de dégradation observées de pseudo-premier ordre (k_{obs}) et les demi-vies ($t_{1/2}$)60

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 3.1	Concentrations relatives d'anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) en fonction de la température et du temps45
Figure 3.2	Effet de la demande du sol en oxydant (DSO) sur la dégradation du persulfate en fonction de la température.....47
Figure 3.3	Concentrations relatives d'anions persulfate ($S_2O_8^{2-}$) en fonction du temps en suspension de sol (SS), en SS avec $CaCO_3$ et en SS avec $CaCO_3$ et métaux.....51
Figure 3.4	Relation d'Arrhenius pour la dégradation du persulfate en milieu aqueux (MA) et en suspension de sol (SS) en fonction du temps et des différents constituants des SS : $CaCO_3$ (SS et $CaCO_3$) et métaux (SS, $CaCO_3$ et métaux)55
Figure 3.5	Solubilité du PCP en fonction du pH, à 20-25°C57
Figure 3.6	Oxydation du PCP par le persulfate activé par la chaleur à 60°C en fonction du temps en milieu aqueux (MA), en suspension de sol (SS), en SS contenant du $CaCO_3$ solide (SS et $CaCO_3$) et en SS contenant des métaux (SS et métaux).....61
Figure 3.7	Répartition du PCP entre sa forme pentachlorophénolate (PCP^-) et non dissociée (PCP) lors de l'oxydation chimique par le persulfate activé par la chaleur, à 60°C, en fonction du temps et du pH64

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ACC	Arséniate de cuivre chromaté
ACZA	Arséniate de cuivre et de zinc ammoniacal
BPC	Biphényles polychlorés
BTEX	Benzène, toluène, éthylbenzène, xylène
CaCO ₃	Carbonate de calcium
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CP	Chlorophénol
DSO	Demande du sol en oxydant
E ⁰	Potentiel rédox
EPA	Environmental protection agency (États-Unis)
GC-MS	Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
ITRC	Interstate technology and regulatory council
LG2	Laboratoire de géotechnique et de génie géoenvironnemental
MA	Milieu aqueux
MDDEFP	Ministère du développement durable, environnement, faune et parcs
MDDELCC	Ministère du développement durable de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques
MDDEP	Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs
MENV	Ministère de l'environnement
MENVIQ	Ministère de l'environnement du Québec
MTBE	Méthyl tert-butyl éther

XVIII

OC	Oxydation chimique
PAO	Procédé avancé d'oxydation
PCP	Pentachlorophénol
SS	Suspension de sol
T	Température
TCA	Trichloroéthane
TCE	Trichloroéthylène

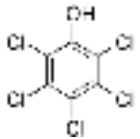
LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

g	gramme
h	heure
J	joule
K	degré Kelvin
kg	kilogramme
L	litre
m	masse
mg	milligramme
min	minute
mL	millilitre
mM	millimole
mole	mole
ppm	partie par million
rpm	rotation par minute
s	seconde
µm	micromètre
v	volume
V	volt
°C	degré Celcius

INTRODUCTION

Le pentachlorophénol (PCP) est un agent de préservation du bois de qualité industrielle. Parfois aussi nommé chlorophène, pentachlorol ou 2,3,4,5,6-PCP, il s'agit d'un composé chimique anthropique largement répandu dans l'environnement en Amérique du Nord due à son utilisation industrielle en tant que pesticide, agent fongicide et antiparasitaire ainsi que préservatif du bois (CCME, 1999; Environmental Protection Agency, 2012; Santé Canada, 2011). Par le passé, le PCP a aussi été utilisé à grande échelle en tant qu'herbicide, mais cette pratique fut interdite en 1987. À l'heure actuelle, au Canada, le PCP est encore utilisé pour traiter les poteaux de ligne de distribution terrestre (électriques et téléphoniques), le bois d'œuvre destiné à la construction des traverses de chemins de fer, des autoroutes et des ponts, etc. (Carex Canada, 2009; CCME, 1999; Santé Canada, 2011). Près des installations de traitement du bois et de sites d'entreposage du bois traité, on retrouve du PCP dans les effluents d'égouts, les sols, les eaux de surface et les eaux souterraines, l'air ainsi qu'adsorbé aux poussières et particules fines (CCME, 1999). Les principales propriétés physico-chimiques du PCP sont énumérées dans le tableau 0.1:

Tableau 0.1 Propriétés physico-chimiques du pentachlorophénol (PCP)
Tiré de Suthersan (1999, Appendice C)

Molécule	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	Constante de Henry (atm·m ³ /mol)	Pression de vapeur (mmHg)	Solubilité (mg/L)	log K _{oc}	Masse volumique (g/cm ³)
C ₆ Cl ₅ OH		266,34	3,4 x 10 ⁻⁶	1,7 x 10 ⁻⁴ (20°C)	20 – 25 (25°C)	2,96	1,98

Le PCP est un composé aromatique organique retrouvé sous forme de cristaux incolores dégageant une odeur phénolique caractéristique. La molécule est constituée d'un cycle phénolique (cycle benzénique couplé à un groupement hydroxyle) et de cinq atomes de

chlore. Dans l'environnement, le PCP s'adsorbe facilement aux particules de sols et sédiments, principalement aux particules oxydées. De ce fait, il est peu mobile dans les sols (Environmental Protection Agency, 2012). L'adsorption du PCP aux particules de sol augmente lorsque le pH du sol diminue et que le contenu en matière organique est élevé, alors que le lessivage (soit la dissociation des molécules adsorbées) du PCP augmente lorsque le pH est alcalin, le niveau d'humidité du sol élevé et qu'il y a une faible teneur en matière organique (CCME, 1999; Environmental Protection Agency, 1997). Le PCP est peu volatil (Suthersan, 1999).

La molécule de PCP est sensible à la lumière. La photodégradation du PCP est particulièrement observable lorsqu'il se retrouve sous sa forme libre dissociée, soit dans l'eau lorsque le pH est élevé (demi-vie rapportée de 0,86 heure) et dans l'air (Environmental Protection Agency, 2012).

Le PCP est peu soluble dans l'eau. Il s'accumule dans les tissus des organismes où il est bioamplifié au fil de la chaîne alimentaire (MDDEFP, 2011). Puisqu'il possède une masse volumique supérieure à celle de l'eau (liquide dense en phase non aqueuse (LDPNA)), il s'infiltre dans les sols et coule au fond des nappes d'eau souterraine. Par contre, le PCP est très soluble dans l'huile; il est ainsi aussi retrouvé dans les liquides légers en phase non aqueuse (LLPNA) (Environmental Protection Agency, 1997). Dans l'environnement, la biodégradation du PCP est lente et peu efficace (Environmental Protection Agency, 2012). Ces propriétés physico-chimiques et sa toxicité en font une substance d'intérêt hautement prioritaire pour la préservation de l'environnement et la santé humaine (Carex Canada, 2009).

Chez les humains et les animaux, le PCP est facilement absorbé par les poumons, les voies respiratoires et la peau. Ce contaminant est classifié comme « possiblement cancérigène pour les humains ». L'exposition au PCP peut entraîner une détérioration des fonctions respiratoires, hépatiques et rénales et du système nerveux central et reproducteur (Carex Canada, 2009; CCME, 1999; Environmental Protection Agency, 2012). Selon des études de

toxicité, le PCP de qualité technique utilisé pour la préservation et la protection du bois est jusqu'à dix fois plus toxique que le PCP pur, puisque de nombreuses impuretés hautement réactives et toxiques le composent, telles que le tétrachlorophénol, les trichlorophénols, l'hexachlorobenzène, les polychlorodibenzoparadioxines, les polychlorodibenzofuranes et les phénoxyphénols chlorés (CCME, 1999). Les humains travaillant sur les sites de traitement du bois sont exposés au PCP par l'inhalation et le contact dermique tandis que la population y est exposée par l'ingestion d'eau et d'aliments contaminés (Environmental Protection Agency, 2012; Santé Canada, 2011).

Le Canada ne produit plus de PCP depuis le début des années 1980, mais il en importe entre 100 et 1 000 tonnes annuellement qui sont distribuées dans les 17 usines de traitement de bois retrouvées sur le territoire canadien. Environ 144 000 m³ de bois sont traités à chaque année au Canada à l'aide de PCP (Carex Canada, 2009). En 2010, son utilisation a été réévaluée par l'Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire (ARLA) de Santé Canada en collaboration avec la United States Environmental Protection Agency (EPA) où il a été décrété que les produits contenant de la créosote, du PCP, de l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) et de l'arséniate de cuivre et de zinc ammoniacal (ACZA) continueront à être utilisés, puisque « [...] à ce moment-ci, ces produits sont essentiels à l'industrie de la préservation du bois puisqu'il y a des limites considérables en ce qui concerne les solutions de remplacement homologuées » (Santé Canada, 2011). Par contre, au cours de cette réévaluation, l'industrie canadienne du traitement du bois « s'est employée à élaborer et à mettre en œuvre un programme de pratiques exemplaires de gestion des produits de préservation du bois », afin de protéger l'environnement et la santé humaine de leurs effets néfastes (Environnement Canada, 1999).

Sites contaminés par le pentachlorophénol

En 1988, le MENVIQ instaure la *Politique de réhabilitation des terrains contaminés*. Cette dernière établit des critères génériques pour plusieurs substances permettant d'évaluer l'ampleur de la contamination et l'objectif de la décontamination, selon l'usage du site

(Tableau 0.2). Ainsi, « tous les sols contaminés au-dessus du critère générique lié à l'usage doivent être excavés et gérés de façon sécuritaire, ou faire l'objet d'un traitement jusqu'à ce que la concentration des sols laissés en place atteigne ou soit inférieure à la valeur du critère générique » (MENV, 2002). En 1998, la politique fut révisée et devient la *Politique de protection et de réhabilitation des sols contaminés*. Dès lors, la gestion des sols contaminés doit être appliquée conjointement avec l'évaluation de la qualité des eaux souterraines et une intervention de décontamination qui lui est spécifique, s'il y a lieu.

Tableau 0.2 Définition des critères génériques de sol selon la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés du MDDELCC et limites maximales acceptables en mg/kg de matière sèche (ppm) déterminées pour les sols contaminés par le pentachlorophénol

Critères de sol	Définition	Pentachlorophénol mg/kg de matière sèche (ppm)
A	Teneur de fond pour les paramètres inorganiques et limite de quantification pour les paramètres organiques	0,1
B	Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle et les terrains à vocation commerciale situés dans un secteur résidentiel	0,5
C	Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale non situés dans un secteur résidentiel et pour des terrains à usage industriel	5

En 2013, une centaine de sites contaminés contenant des composés phénoliques (chlorés et non chlorés) étaient déclarés dans le *Répertoire des terrains contaminés* du MDDEFP. Parmi ceux-ci, plus d'une cinquantaine contenaient du PCP spécifiquement (MDDEFP, 2013). Les concentrations de PCP dans les sols des sites contaminés répertoriés à travers le Canada

varient entre 0,049 mg/kg et 16 000 mg/kg, c'est-à-dire un niveau de contamination jusqu'à plus de trois mille fois supérieure au critère générique C établi pour un terrain à vocation industrielle (CCME, 1999).

Contamination mixte : cas de l'arséniate de cuivre chromaté

Une grande part des produits destinés au traitement du bois sont constitués de plusieurs métaux toxiques, tels que l'arsenic, l'ammoniac, le chrome, le zinc et le cuivre. Ce sont les cas de l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) et de l'arséniate de cuivre et de zinc ammoniacal (ACZA), deux agents de protection du bois dont la toxicité a entraîné la réduction de leur utilisation par l'industrie du traitement du bois au cours des dernières années (MDDEP, 2011). Jusqu'en 2004, au Canada, l'ACC était utilisé pour traiter le bois à vocation résidentielle et récréative (éléments de jeux, terrasses, tables de pique-nique, clôtures, etc.), alors que ce produit est maintenant réservé au traitement du bois pour des usages industriels, tels que les poteaux de ligne et les poteaux électriques (Santé Canada, 2011). L'ACC est particulièrement néfaste pour la santé des écosystèmes aquatiques (eaux douces et écosystèmes marins), mais représente aussi un danger potentiel pour la santé humaine, principalement dans les segments sensibles de la population (Santé Canada, 2011).

Ainsi, les contaminations retrouvées aux sites où l'on effectue le traitement du bois et l'on entrepose le bois traité représentent de grands défis de réhabilitation puisque de nombreux contaminants différents sont présents, tant dans les sols que dans les eaux de surface et souterraines. On y retrouve principalement du PCP, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des dioxines et furanes (PCDD/PCDF), des composés à base de métaux (ACC, ACZA) ainsi que tous leurs sous-produits de dégradation et les produits provenant des interactions chimiques. Les technologies de réhabilitation applicables varient d'un contaminant à l'autre selon ces propriétés physico-chimiques et en fonction des conditions biotiques et abiotiques du milieu contaminé (Environmental Protection Agency, 1997).

Technologies applicables pour la réhabilitation des sites contaminés par le PCP

Plusieurs méthodes de décontamination sont applicables pour la réhabilitation des sites contaminés par le PCP (Environmental Protection Agency, 1997; Hanna, de Brauer et Germain, 2004; Mulligan et Eftekhari, 2003; Suthersan, 1999). Parmi celles-ci, on retrouve la biodégradation, la désorption thermique, l'incinération, l'excavation et l'enfouissement, le lavage des sols, l'extraction à partir de solvants, la solidification/stabilisation, l'adsorption par le charbon activé, l'oxydation photolytique et la photodégradation, l'oxydation chimique (OC), la dégradation catalysée par une base, l'utilisation de surfactants moussants et cyclodextrines. Toutes possèdent des avantages et des limites quant à leur application au niveau du rendement de décontamination, des coûts, de la mise en place du système (*ex situ* versus *in situ*), du potentiel de décontamination de l'eau souterraine et des sols en présence de nombreux composés naturels et anthropiques de différentes natures et origines, des impacts sur les infrastructures, du temps de réhabilitation, du potentiel de géovalorisation des sols traités, etc.

Oxydation chimique pour la réhabilitation des sites contaminés par le PCP

L'OC des sols contaminés par le PCP est une option intéressante de réhabilitation, car il s'agit d'une méthode rapide et agressive. Elle consiste à dégrader un contaminant organique à l'aide d'un agent oxydant. La technologie est applicable pour traiter les sols autant que les eaux souterraines. Les trois oxydants dits « traditionnels » sont le peroxyde d'hydrogène (réaction de Fenton), l'ozone et le permanganate, alors que l'utilisation du persulfate de sodium est plus récente (Suthersan, 1999; Tsitonaki et al., 2010).

À ce jour, la majorité des études se sont penchées sur l'OC du PCP par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et la réaction de Fenton (activation par le Fe^{2+}). Les chercheurs ont mis en évidence que l'OC par le H_2O_2 et la réaction de Fenton était une option efficace pour la décontamination de l'eau et des sols contaminés par le PCP, notamment par un rendement élevé de dégradation, de déchloration et de minéralisation du PCP (Chen et al., 2006;

Engwall, Pignatello et Grasso, 1999; Pera-Titus et al., 2004; Xue et al., 2009; Yu et al., 2012; Zimbron et Reardon, 2009). L'ozonation du PCP a aussi été étudiée. Benitez et al. (2003), Kim et Moon (2000) et Pera-Titus et al. (2004) ont démontré qu'il s'agissait d'un procédé d'oxydation efficace pour dégrader le PCP en milieu aqueux ainsi que dans les sols. Finalement, Fukushima et al. (2003) ont démontré que le PCP contenu dans des sols contaminés peut être dégradé par le monopersulfate de potassium (KHSO_5) catalysé par un complexe de porphyrines, de Fe(III) et d'acides humiques.

Plusieurs défis restent à surmonter quant à l'application de l'OC sur le terrain puisque son efficacité est affectée par la présence de plusieurs constituants du sol (Brown, 2003; ITRC, 2005; Siegrist, Crimi et Brown, 2011; Tsitonaki et al., 2010). De plus, il peut être difficile de bien diriger l'oxydant vers la zone de contamination dans les sols, particulièrement dans la zone non saturée et le roc fracturé (Huling et Pivetz, 2006).

Plusieurs chercheurs ont démontré l'efficacité des oxydants à dégrader les composés organiques en solutions aqueuses, dans des boues et sols contaminés artificiellement, mais la plupart d'entre eux ont observé une diminution marquée du rendement de dégradation en présence de sols « réels » contaminés depuis une longue période de temps (Costanza et al., 2010; Crimi et Taylor, 2007; Sra et al., 2007; Tsitonaki et al., 2010; Usman et al., 2012). La présence de certains éléments dans les sols induit une demande naturelle en oxydant. Cette demande du sol en oxydant (DSO) consomme l'oxydant ou entre en compétition avec les espèces réactives responsables de la dégradation des contaminants (radicaux ou ions), réduisant ainsi l'efficacité de l'OC. Les éléments relevés pouvant agir sur la DSO sont la matière organique, les molécules réduites, les ions carbonate, bicarbonate et chlorure, le fer réduit, les minéraux, certains métaux, les autres contaminants anthropiques présents et les propriétés physico-chimiques du sol (ex. : le pH) (Ahmad, Teel et Watts, 2010; Haselow et al., 2003; Huling et Pivetz, 2006; Liang et al., 2008; Liang, Wang et Mohanty, 2006; Teel, Ahmad et Watts, 2011).

Problématique de recherche

L'intérêt environnemental porté à l'utilisation du persulfate de sodium pour la dégradation des contaminants organiques est récent, soit au début des années 2000. À ce jour, les efforts de recherche se sont principalement concentrés sur la dégradation des solvants chlorés : dichloroéthylène (DCE), trichloroéthylène (TCE), tétrachloroéthane (TCA), tétrachloroéthylène (PCE) (Costanza et al., 2010; Liang et al., 2004a; 2004b; Liang, Lin et Shih, 2009; Waldemer et al., 2007). L'utilisation du persulfate à des fins de dégradation de composés organiques, tels que les isomères de dichlorobenzène (DCB) (Bougie et Dubé, 2007), du MTBE (Huang, Couttenye et Hoag, 2002), des BTEX (Crimi et Taylor, 2007) et des HAP (Cuypers et al., 2000; Nadim, Huang et Dahmani, 2006; Usman et al., 2012) a aussi été abordée. À travers ces recherches, le persulfate de sodium a démontré un potentiel prometteur pour l'oxydation de multiples contaminants organiques, dans l'eau comme dans les sols.

À l'heure actuelle, aucune étude ne s'est penchée sur l'OC du PCP par le persulfate de sodium activé par la chaleur. Cependant, il a été démontré que les chlorophénols (CP) et autres composés phénoliques étaient très sensibles à l'OC *in situ* par les oxydants dits «traditionnels» (Anipsitakis et Dionysiou, 2004; Petri et al., 2011). Ainsi, on peut supposer que l'OC *in situ* par le persulfate de sodium permettra aussi la dégradation du PCP.

La persistance du PCP dans l'environnement, l'intérêt prioritaire accordé aux contaminations par le PCP et les agents de traitement du bois et les limites actuelles des technologies de réhabilitation démontrent la pertinence d'approfondir les connaissances sur l'OC du PCP par le persulfate de sodium afin de documenter son efficacité, et ce, autant en milieu aqueux qu'en suspension de sol.

Objectifs

Dans le but de documenter l'OC du PCP par le persulfate de sodium activé par la chaleur dans des milieux aqueux et des suspensions de sols contaminés par le PCP et certains métaux typiques d'une contamination conjointe du sol par l'ACC (arsenic, chrome, cuivre), les objectifs suivants ont été fixés :

- 1) étudier la cinétique de dégradation du persulfate de sodium en fonction de la température et d'éléments potentiellement constitutifs de la demande du sol en oxydant (DSO), tels que le carbonate de calcium et les métaux de l'ACC;
- 2) étudier la cinétique d'oxydation du PCP par le persulfate de sodium en fonction de la température et d'éléments potentiellement constitutifs de la DSO, tels que le carbonate de calcium et les métaux de l'ACC.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA BIBLIOGRAPHIE

1.1 Oxydation chimique *in situ*

Le type de contamination, autant de la nappe phréatique que du sol, le plus fréquemment observé dans les pays industrialisés est principalement organique. En effet, il s'agissait de 88 % des cas de terrains contaminés rapportés au MDDEP, en 2010 (Hébert et Bernard, 2013). L'OC *in situ* consiste à injecter sous la surface du sol un oxydant chimique dans le but de dégrader les contaminants organiques des eaux souterraines et des sols en des composés inoffensifs ou moins toxiques (Huling et Pivetz, 2006; ITRC, 2005; Siegrist, Crimi et Brown, 2011). L'OC implique une perte d'un électron sur la molécule de contaminant organique. L'oxydant est considéré comme électrophile puisqu'il capte cet électron. Habituellement, l'oxydation implique l'addition d'un atome d'oxygène sur les contaminants organiques. Ultiment, les produits finaux de l'OC sont le dioxyde de carbone (CO₂) et l'eau (H₂O) (Huling et Pivetz, 2006; ITRC, 2005; Suthersan, 1999).

Le succès de l'OC *in situ* dépend de nombreux facteurs spécifiques au site tels que la géologie, l'hydrogéologie et la géochimie. Une caractérisation exhaustive des propriétés physico-chimiques d'un site et un essai préliminaire d'oxydation en laboratoire sont essentiels avant de procéder à l'application sur le terrain de la technologie, et ce, peu importe l'oxydant choisi.

1.1.1 Avantages et désavantages de l'oxydation chimique *in situ*

Il y a plusieurs avantages inhérents au choix de l'OC *in situ* à des fins de réhabilitation (Bougie et Dubé, 2007; Brown, 2003; Crimi et Taylor, 2007; Petri et al., 2011; Siegrist, Crimi et Brown, 2011; Tsitonaki et al., 2010), dont :

- le traitement simultané des sols et de l'eau souterraine;

- la mise en place de l'équipement et du système d'injection relativement simple;
- la décontamination d'un site situé dans une zone inaccessible;
- peu d'interférence avec les activités effectuées sur le site;
- aucune excavation nécessaire et réduction considérable de l'enfouissement;
- la dégradation d'un large spectre de contaminants organiques et de contaminants récalcitrants;
- la dégradation simultanée de plusieurs contaminants organiques différents;
- la capacité de dégrader des concentrations élevées de contaminants organiques;
- la dégradation des contaminants de la phase dissoute, adsorbée et résiduelle;
- la désorption des contaminants et la dissolution de la phase libre non-aqueuse;
- les sous-produits engendrés sont généralement inoffensifs (CO_2 , H_2O , H_2O_2);
- le traitement rapide (quelques jours à mois);
- les coûts compétitifs;
- la facilitation de la biodégradation subséquente au traitement du site;
- peut être utilisée dans un train technologique de réhabilitation.

L'application de l'OC *in situ* comporte aussi certains désavantages (Bougie et Dubé, 2007; Brown, 2003; Crimi et Taylor, 2007; Petri et al., 2011; Siegrist, Crimi et Brown, 2011; Tsitonaki et al., 2010), dont :

- les oxydants doivent être manipulés avec beaucoup de précautions et posent un risque pour la santé;
- ne peut pas être utilisée dans un sol imperméable;
- non-spécificité des oxydants qui réagissent avec les constituants naturels et anthropiques des sols;
- certains contaminants et métaux peuvent être mobilisés sans être dégradés;
- les conditions abiotiques doivent être rigoureusement analysées;
- difficulté à contrôler la dispersion de l'oxydant sous la surface;
- le temps de contact entre l'oxydant et le contaminant doit être suffisamment long pour permettre une réaction d'oxydation la plus complète possible;

- un « effet rebond » est souvent observé suite au traitement (réapparition de la contamination en concentration inférieure);
- les coûts peuvent être élevés pour une contamination de basse concentration étendue sur un grand territoire (« contamination diluée »);
- la possibilité d'engendrer des sous-produits toxiques provenant de la dégradation incomplète des contaminants organiques;
- la possibilité de contaminer l'aquifère sous-jacent;
- une acidification des aquifères peut survenir lorsque le pouvoir tampon du milieu est faible.

1.1.2 Potentiel rédox (E^0)

Le potentiel rédox (E^0) est une mesure de la force oxydative d'une molécule réactive (ion ou radical) qui se mesure en volts (V). Par contre, le potentiel rédox ne donne pas d'indication sur la cinétique de la réaction d'oxydation d'un certain contaminant organique par une espèce réactive. Ainsi, il ne peut être la seule donnée utilisée pour prévoir le rendement de l'OC qui est fonction de plusieurs caractéristiques physico-chimiques et géologiques spécifiques à chaque site (Bougie, 2008; Huling et Pivetz, 2006; Siegrist, Crimi et Brown, 2011).

1.1.3 Oxydants utilisés pour la décontamination

Quatre principaux oxydants sont utilisés pour la décontamination des sols et des eaux souterraines : ceux que l'on dits « traditionnels », soit le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et la réaction de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), l'ozone (O_3) et le permanganate de potassium ou de sodium (MnO_4^-) et le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) est l'oxydant le plus récent (Huling et Pivetz, 2006; Siegrist, Crimi et Brown, 2011; Tsitonaki et al., 2010). Ce sont les radicaux et les ions formés lors de la dégradation des oxydants, selon une série de réactions chimiques, qui sont responsables de l'oxydation des contaminants. Les radicaux ($\bullet X_n$) sont extrêmement réactifs et sont peu persistants sous la surface du sol. Les espèces réactives, les potentiels rédox et la persistance des différents oxydants sont présentés dans le tableau 1.1.

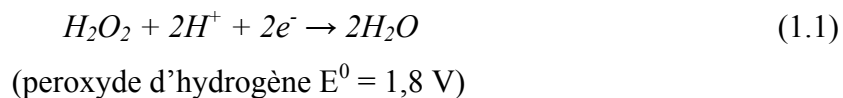
Tableau 1.1 Espèces réactives, potentiels rédox (E^0) et temps de persistance dans les sols des différents oxydants

(Tiré de Brown, 2003 et Huling et Pivetz, 2006)

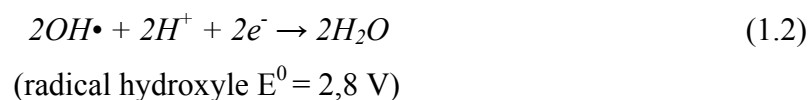
Oxydants	Espèces réactives	E^0	Persistance de l'oxydant
Peroxyde d'hydrogène et réaction de Fenton	$\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{HO}_2$, HO_2^-	0,9 V à 2,8 V (selon le radical)	minutes-heures
Ozone	O_3 et $\bullet\text{OH}$	2,1 V et 2,8 V	minutes-heures
Permanganate	MnO_4^-	1,7 V	> 3 mois
Persulfate de sodium	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et $\bullet\text{SO}_4^-$	2,1 V et 2,6 V	heures-semaines

1.1.3.1 Peroxyde d'hydrogène et la réaction de Fenton

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (1 à 10 %) peut être combiné à une faible concentration de fer ferreux (Fe^{2+}) afin de produire la demi-réaction d'oxydation suivante :

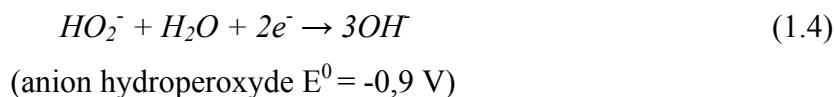
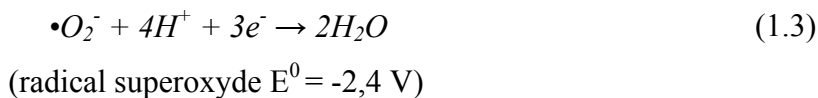


Dans la réaction de Fenton, le peroxyde d'hydrogène, en grande concentration (3 à 30 %), est combiné à du Fe^{2+} ainsi qu'à un catalyseur acide pour former un radical libre qui réagira rapidement selon la demi-réaction suivante :



L'électron libre du radical hydroxyle ($\text{OH}\bullet$) le rend très réactif ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) et non-spécifique. Sous la surface, il ne peut être transporté que sur quelques nanomètres (Bougie, 2008; Brown, 2003; Huling et Pivetz, 2006).

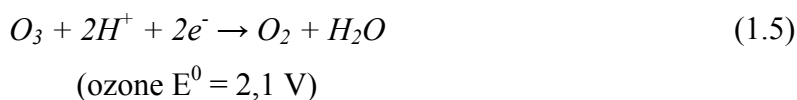
Dans la réaction de Fenton modifiée, le peroxyde d'hydrogène est couplé à un catalyseur de fer chélaté et le pH du milieu n'est pas ajusté. Cela entraîne la production de radicaux possédant un potentiel réducteur (E^0 négatif) plutôt que le radical hydroxyle, tel que démontré par les équations 1.3 et 1.4.



La réaction de Fenton et la réaction de Fenton modifiée permettent de dégrader un large éventail de contaminants organiques, tels que les solvants chlorés (ex. : TCE, TCA), les HAPs et les BPCs. Une attention particulière doit être portée au procédé, puisque la réaction de Fenton engendre un dégagement de chaleur important posant un risque d'explosion (Bougie, 2008; Brown, 2003; Huling et Pivetz, 2006; Siegrist, Crimi et Brown, 2011).

1.1.3.2 Ozone

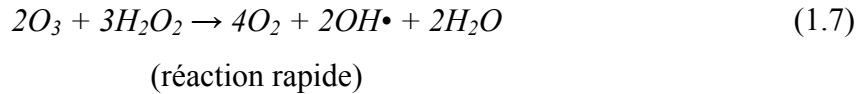
L'ozone (O_3) est un oxydant gazeux puissant. Sa demi-réaction d'oxydation se décrit comme suit :



L'oxygène (O_2) et l'eau sont les seuls produits résultant de la dégradation de l'ozone. Les contaminants organiques peuvent être directement dégradés au contact de l'ozone (O_3) ou par le radical hydroxyle ($OH\bullet$) produit lors de la dégradation de l'oxydant ($E^0 = 2,8$ V). Tel que démontré aux équations 1.6 et 1.7, la production de radicaux hydroxyle peut être lente ou rapide selon les conditions.



L'addition de peroxyde d'hydrogène augmente la rapidité de l'oxydation.

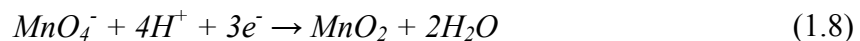


Le couplage de différents oxydants (ex. : H_2O_2 et O_3) forme les procédés d'oxydation avancés, c'est-à-dire des procédés améliorés d'oxydation des contaminants organiques. Ils sont souvent employés pour la dégradation des composés réfractaires (Huling et Pivetz, 2006; Pera-Titus et al., 2004).

L'utilisation de l'ozone à des fins de décontamination des sols est moins fréquente, puisque l'oxydant possède une faible solubilité, que la distribution sous la surface du gaz est difficile à gérer et qu'il y a volatilisation de nombreux contaminants organiques. Cela complique ainsi la mise en place du système (Bougie, 2008; Huling et Pivetz, 2006).

1.1.3.3 Permanganate

Le permanganate est disponible sous forme de sel de sodium ($NaMnO_4$) ou sel de potassium ($KMnO_4$). Le permanganate de sodium est le plus utilisé puisque sa solubilité est grandement supérieure à celle du permanganate de potassium (Brown, 2003). Les deux sels possèdent la même réactivité puisque, dans les deux cas, la réaction d'oxydation est produite par l'anion permanganate (MnO_4^-) ayant un potentiel rédox de 1,7 V (Bougie, 2008; Huling et Pivetz, 2006), selon la demi-réaction suivante :



La réaction entraîne la formation d'oxyde de manganèse (MnO_2) qui, dans un pH variant de 3,5 à 12, forme un précipité solide pouvant colmater les puits d'injection de l'oxydant et modifier la perméabilité des sols. Par contre, le MnO_4^- peut être transporté sur de plus grandes distances que les autres oxydants sous la surface et, ainsi, être mieux distribué dans la zone de contamination. Cela permet une meilleure diffusion dans un sol peu perméable, tel que l'argile limoneuse, et une pénétration plus profonde de l'oxydant dans les aquifères et le roc fracturé (Huling et Pivetz, 2006).

1.1.3.4 Persulfate de sodium

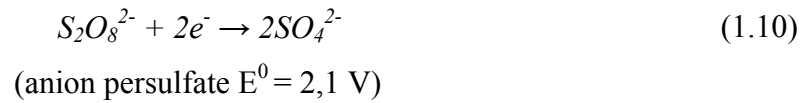
Le persulfate ($S_2O_8^{2-}$) est disponible sous forme de sels d'ammonium, de potassium et de sodium. Le persulfate de potassium possède une solubilité trop basse pour qu'il soit utilisé à des fins de décontamination et le persulfate d'ammonium entraîne la formation de résidus indésirables (ions ammoniums et nitrates). Ainsi, le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) est le sel utilisé pour la réhabilitation des eaux et des sols contaminés (Brown, 2003; Huling et Pivetz, 2006; Petri et al., 2011).

Le persulfate de sodium possède une masse molaire de 238,1 g/mol et il se présente sous forme de cristaux solides de couleur blanche. Les réactions d'oxydation peuvent s'effectuer directement entre l'oxydant et le contaminant organique ou par l'intermédiaire de radicaux (hautement réactifs et peu sélectifs) produits lors de la dégradation du persulfate (Petri et al., 2011).

1.2 Chimie du persulfate de sodium

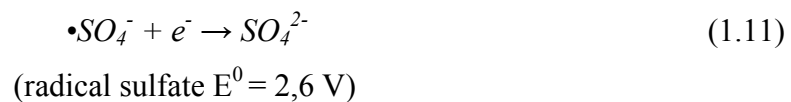
Le persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) se dissocie dans l'eau pour former l'anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) puis l'anion sulfate (SO_4^{2-}), selon les demi-réactions suivantes :





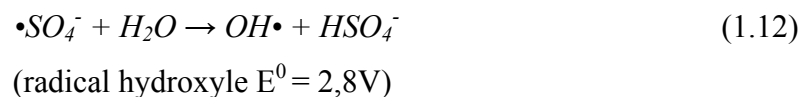
Il possède une solubilité de 42 % (*m/v*) à 25°C et de 46 % (*m/v*) à 50°C. Un grand nombre de contaminants organiques peuvent être dégradés à partir du persulfate de sodium, et ce, par l'intermédiaire de l'anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) et du radical sulfate ($\bullet SO_4^-$) (Huling et Pivetz, 2006; Petri et al., 2011; Tsitonaki et al., 2010).

Le radical sulfate, possédant un potentiel rédox très élevé, est produit lorsque le persulfate de sodium est activé. La demi-réaction d'oxydation qu'il engendre est :



Le radical sulfate ($\bullet SO_4^-$) est un oxydant plus puissant que l'anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$); il permet la dégradation d'un plus grand éventail de molécules organiques, et ce, avec une vitesse de réaction plus rapide. Puisqu'il s'agit d'un radical, soit une molécule ayant un électron libre, sa demi-vie est extrêmement courte, c'est-à-dire de l'ordre de quatre secondes) (ITRC, 2005).

La série de réactions permettant la dégradation du persulfate en ces différents éléments réactifs peut aussi engendrer la production du radical hydroxyle ($OH\bullet$), selon la demi-réaction suivante :



La vitesse de réaction du radical sulfate est inférieure à celle du radical hydroxyle. Ainsi, lors d'une réaction d'oxydation, la concentration de $\bullet SO_4^-$ est supérieure à celle en $OH\bullet$. Au cours de l'oxydation des contaminants organiques, ces deux radicaux causent la production

d'autres types de radicaux organiques qui peuvent soit se dégrader, participer à l'oxydation des contaminants ou, à leur tour, entraîner la formation d'autres radicaux sulfate et hydroxyle en réagissant avec plusieurs réactifs présents dans la solution. Parmi les radicaux organiques, on note l'anion superoxyde ($\bullet\text{O}_2^-$), le radical perhydroxyle ($\text{HO}_2\bullet$) et des radicaux à base de sulfure ($\bullet\text{SO}_5^-$ et $\bullet\text{SO}_3^-$) (Anipsitakis et Dionysiou, 2004; House, 1962; Petri et al., 2011).

Les réactions engendrées par les radicaux libres peuvent être divisées en trois catégories : initiation, propagation et terminaison. Les réactions d'initiation incluent toutes les réactions par lesquelles un radical est créé à partir d'une espèce non-radicalaire (ex. : à partir de l'anion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)). Les réactions de propagation impliquent la consommation d'un radical, puis la production d'un autre. Finalement, les réactions de terminaison constituent le point final de la chaîne de réactions; elles peuvent être productives par l'oxydation du contaminant d'intérêt ou non-productives par l'oxydation d'une molécule organique non-ciblée (Bougie, 2008; ITRC, 2005; Petri et al., 2011).

La production de l'anion persulfate et des différents radicaux est activée par plusieurs facteurs, tels que la température, les métaux, les rayons ultra-violet (UV), le pH, la composition naturelle et anthropique des sols et de l'eau souterraine (matière organique, ions chlorure, carbonate et bicarbonate, minéraux) ainsi que la force ionique (Huang, Couttenye et Hoag, 2002; Huling et Pivetz, 2006).

1.2.1 Effet de la température

À la température ambiante, le persulfate de sodium est stable et la dégradation de l'oxydant, en solution, est très lente (Petri et al., 2011). En revanche, malgré l'absence d'activation thermique (ou autre), Tsitonaki et al. (2006) ont observé une dégradation de ± 99 % du MTBE à 20°C dans une solution aqueuse contenant 4 g/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, démontrant ainsi que la réaction d'oxydation, quoique lente (plus de 300 heures), peut s'effectuer directement entre le persulfate et le contaminant organique d'intérêt.

Sous l'effet de la chaleur, l'anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) se transforme en deux molécules radical sulfate ($\bullet SO_4^-$). Quelques expériences ont été menées à des températures variant entre 35°C et 130°C (Bougie et Dubé, 2007; Cuypers et al., 2000; Huang, Couttenye et Hoag, 2002; Huang et al., 2005; Liang et al., 2003; Tsitonaki et al., 2010; Waldemer et al., 2007). L'élévation de la température permet une dégradation plus rapide du persulfate en ses radicaux, ce qui augmente drastiquement les vitesses et taux de dégradation des contaminants organiques (Petri et al., 2011). Par contre, cette augmentation dans la vitesse de dégradation du persulfate peut résulter en une décontamination inefficace lorsque la température est trop élevée, due à la dégradation rapide de l'oxydant et un temps de contact réduit entre cet oxydant et le contaminant d'intérêt (Huling et Pivetz, 2006; Tsitonaki et al., 2010). Par ailleurs, l'effet inhibiteur de l'OC causé par plusieurs éléments nuisibles dits « scavengers », tels que les éléments constituant la DSO, est accentué à des températures élevées puisque les réactions entre ces éléments et l'anion persulfate et les radicaux (sulfate et hydroxyle) sont aussi accélérées (Petri et al., 2011; Tsitonaki et al., 2010).

Souvent, la dégradation de contaminants organiques récalcitrants nécessite une température plus élevée pour la même concentration de persulfate de sodium (Tsitonaki et al., 2010). Ainsi, une étude détaillée des propriétés physico-chimiques du contaminant et des éléments constitutifs du sol est nécessaire pour bien déterminer la température optimale d'activation pour un site donné.

La loi d'Arrhenius, est décrite selon l'équation suivante :

$$k_{obs} = A^{-Ea/RT} \quad (1.13)$$

où k_{obs} correspond à la constante de vitesse de la réaction (cinétique), A représente le facteur de fréquence, R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mole/K) et T la température absolue en Kelvin (K). Il est possible de calculer Ea , soit l'énergie d'activation (J/mole) des molécules organiques, à partir d'une transformation logarithmique de chaque terme de l'équation 1.13 et du graphique de $\ln k_{obs}$ en fonction de $1/T$. L'énergie d'activation

correspond à l'énergie minimale nécessaire à un système pour initier une réaction chimique. Lorsque la température augmente, la cinétique des molécules s'accélère et entraîne une hausse de la vitesse de la réaction. Ainsi, l'initiation d'une réaction dont le réactif possède une énergie d'activation élevée nécessite une température plus élevée qu'un réactif ayant une énergie d'activation basse. L'énergie d'activation permet d'estimer la cinétique d'une réaction (k) à différentes températures (Bougie et Dubé, 2007; House, 1962; Johnson, Tratnyek et Johnson, 2008; Petri et al., 2011; Waldemer et al., 2007).

La dégradation du persulfate de sodium activé par la chaleur ainsi que la réaction d'oxydation des contaminants organiques qu'il produit suivent un modèle cinétique de pseudo-premier ordre (Bougie, 2008; Costanza et al., 2010; Crimi et Taylor, 2007; House, 1962; Huang et al., 2005; Huling et Pivetz, 2006; Johnson, Tratnyek et Johnson, 2008; Liang et al., 2003; Liang et Bruell, 2008; Waldemer et al., 2007). En effet, en milieu aqueux, la dégradation du persulfate est catalysée par l'ion hydrogène suit un modèle de premier ordre selon la réaction suivante :

$$\begin{aligned} -d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/dt &= k_0[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + k_1[\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \\ &= (k_0 + k_1[\text{H}^+])([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]) = k_{\text{obs}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \end{aligned} \quad (1.14)$$

où $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ est la concentration d'ion persulfate (mole/L), $k_0(\text{T}^{-1})$ et $k_1(\text{T}^{-1})$ sont, respectivement, les constantes de décomposition non catalysée et catalysée par l'ion hydrogène et $k_{\text{obs}}(\text{T}^{-1})$ est la constantes de dégradation observée de premier ordre.

Lorsque le persulfate est activé thermiquement, plusieurs réactions de propagation radicalaire surviennent, ce qui engendre la production de nombreux ions et radicaux organiques qui peuvent participer à la dégradation du persulfate et du contaminant d'intérêt. Ainsi, la combinaison des réactions est complexe et il devient difficile de les représenter à partir d'un modèle cinétique de premier ordre (Bougie, 2008; Huang et al., 2002; Liang et al., 2003). On utilise donc un modèle de pseudo-premier ordre, tel que décrit par les équations suivantes :

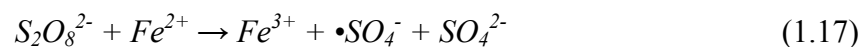
$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = k_{\text{pseudo}}[S_2O_8^{2-}] \quad (1.15)$$

$$-d[\text{contaminant}]/dt = k_{\text{pseudo}}[\text{contaminant}] \quad (1.16)$$

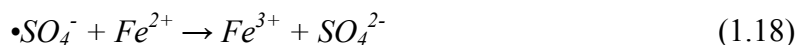
où $[S_2O_8^{2-}]$ est la concentration d'ion persulfate (mole/L), $[\text{contaminant}]$ est la concentration du contaminant (mole/L) et k_{pseudo} (T^{-1}) est la constante de dégradation de pseudo-premier ordre observée.

1.2.2 Effet des métaux

Certains métaux induisent la dégradation du persulfate en radicaux sulfate ($\bullet SO_4^-$), les principaux sont le fer ferreux (Fe^{2+}), le cuivre (Cu^+), le manganèse (Mn^{2+}) et l'argent (Ag^+) (Anipsitakis et Dionysiou, 2004; Huling et Pivetz, 2006; Osgerby, 2006; Tsitonaki et al., 2010). Puisqu'il est naturellement présent dans pratiquement tous les sols, peu coûteux et qu'il a un impact minime sur la santé humaine et celle des écosystèmes, les études se sont principalement penchées sur l'activation du persulfate par les ions ferreux (Fe^{2+}), s'effectuant selon la demi-réaction suivante :



Ainsi, l'anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) se dégrade pour former l'anion sulfate (SO_4^{2-}) et le radical sulfate ($\bullet SO_4^-$). Par contre, le radical sulfate réagissant aussi avec le fer ferreux (Fe^{2+}), il peut devenir indisponible pour effectuer la réaction d'oxydation des contaminants organiques. Ainsi, la quantité ajoutée de fer ferreux doit être rigoureusement calculée. Elle doit être suffisante pour combler les besoins nécessaires à l'activation du persulfate, mais suffisamment petite pour que le fer ferreux ne se retrouve pas en excès puisque les radicaux sulfate ($\bullet SO_4^-$) l'oxyderont vers sa forme ferrique (Fe^{3+}) à la place des molécules d'intérêt (Huling et Pivetz, 2006; Liang et al., 2004a; Osgerby, 2006; Tsitonaki et al., 2010). Cette réaction entre le radical sulfate et le fer ferreux est dite « scavenger » (puisque non souhaitable) et s'effectue selon l'équation suivante :



Le fer ferreux peut être directement co-injecté sous la surface du sol avec le persulfate de sodium ou ce dernier peut être activé via le fer ferreux présent naturellement dans le sol. Ainsi, une caractérisation du site est préalablement nécessaire (Huling et Pivetz, 2006).

Le fer ferreux (Fe^{2+}) demeure en solution lorsqu'il se trouve en milieu acide. Le sol possédant un pouvoir tampon, le pH peut être neutre ou basique. Ces conditions entraînent l'oxydation du fer ferreux vers sa forme ferrique (Fe^{3+}) qui précipite et n'est plus disponible pour la dégradation du persulfate (ITRC, 2005). Plusieurs agents chélateurs peuvent être utilisés afin de maintenir le fer sous sa forme ferreuse en solution sous la surface (ex. : acide citrique, EDTA, HEDPA, thiosulfate, etc.) (Liang et al., 2004a; Osgerby, 2006; Petri et al., 2011; Tsitonaki et al., 2010).

Due à leur toxicité et leur coût, l'activation du persulfate par le cuivre et l'argent n'est pas souhaitable. Quoiqu'il a été pensé par le passé que la forme réduite du manganèse (Mn^{2+}) possédait le pouvoir d'activer la dégradation du persulfate de sodium, cette hypothèse a été infirmée par Anipsitakis et Dionysiou (2004). La forme réduite du chrome (Cr^{3+}) pourrait aussi activer le persulfate, mais cela n'a pas été démontré à ce jour. La dégradation du persulfate par les métaux est moins efficace que celle causée par la chaleur (Osgerby, 2006; Tsitonaki et al., 2010).

1.2.3 Effet des ultra-violets

Sous l'effet des rayons ultra-violets, de la même façon que sous l'effet de la chaleur, l'anion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) se dégrade en deux molécules radical sulfate ($\bullet\text{SO}_4^-$). Il s'agit de la photo-activation ou photolyse (Bougie, 2008; Huling et Pivetz, 2006).

1.2.4 Influence du pH

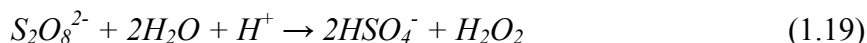
La dégradation du persulfate s'accroît avec une réduction du pH entraînant une augmentation des taux de dégradation des contaminants organiques (Petri et al., 2011). Lorsque la solution est très acide ($\text{pH} < 2$), le persulfate de sodium se dégrade sans produire de radicaux sulfate, ce qui réduit l'oxydation des contaminants organiques d'intérêt. Le contrôle du pH lors d'une procédure d'OC *in situ* est donc primordial (Tsitonaki et al., 2010).

L'anion sulfate (SO_4^{2-}), soit le principal sous-produit inorganique obtenu dans un système persulfate/contaminant est une base conjuguée très faible. Malgré tout, la dégradation du persulfate et la réaction d'OC causent une baisse du pH, car ces réactions entraînent la production d'ions hydrogène (H^+). L'ampleur de l'acidification est fonction du pouvoir tampon de l'aquifère et/ou du sol où se déroulera l'oxydation. Les variations de pH peuvent causer la mobilisation et la solubilisation de certains métaux selon les propriétés physico-chimiques de ces derniers et du milieu. Une attention particulière doit être portée à leur concentration sous la surface avant et après l'OC *in situ* (Petri et al., 2011).

Le rendement d'oxydation d'un contaminant organique est fonction du pH du milieu dans lequel on le retrouve (Huling et Pivetz, 2006; Tsitonaki et al., 2010). Par exemple, tel que démontré par Huang et al. (2002), le taux de dégradation du MTBE est plus bas dans un milieu dont le pH est de 8,2 versus un milieu tamponné au phosphate ayant un pH neutre. Liang et al. (2007), ont démontré que dans un système persulfate/TCE à température ambiante, une baisse du pH (acidification) cause une plus grande dégradation du contaminant qu'une hausse du pH.

Dans un système acide où le pH se situe entre 2 et 4, l'espèce réactive dominante est le radical sulfate ($\bullet\text{SO}_4^-$) ($E^0 = 2,6\text{V}$), tandis que dans un système où le pH se situe entre 7 et 9, le radical hydroxyle est dominant ($\bullet\text{OH}$) ($E^0 = 2,8\text{V}$) (Liang, Wang et Bruell, 2007; Petri et al., 2011). L'oxydation optimale des contaminants organiques s'effectue lorsque le pH se situe entre 3 et 7 (ITRC, 2005; Sra et al., 2007), puisque dans cet intervalle de pH, la

dégradation chimique du persulfate entraîne aussi la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), un puissant oxydant, selon la demi-réaction suivante :



Ainsi, lors de l'OC *in situ*, afin d'obtenir un rendement de dégradation optimal des contaminants organiques d'intérêt, le pH doit être contrôlé et ajusté près de la neutralité, s'il y a lieu (Liang, Wang et Bruell, 2007).

Quoique les mécanismes impliqués soient peu connus, il a aussi été démontré qu'un pH basique supérieur à 10,5 (typiquement 11-12) permet la dégradation de contaminants organiques récalcitrants (ex. : le TCA et le chloroforme). Une solution basique sous-tend une présence accrue d'ions hydroxyle (OH^-) qui, suite à leur interaction avec le radical sulfate ($\bullet SO_4^-$), entraînent la production de radicaux hydroxyle ($OH\bullet$) hautement réactifs. Les rendements de décontamination obtenus par cette méthode augmentent lorsque le pH basique est couplé à une activation du persulfate de sodium par la chaleur ($> 40^\circ C$). Par contre, les ions sulfure (S^{2-}), principalement présents dans les sols lorsque le pH est élevé, ont aussi un impact négatif sur l'OC *in situ* par le persulfate de sodium, puisqu'ils réagissent avec le radical sulfate ($\bullet SO_4^-$) (Ahmad, Teel et Watts, 2010; ITRC, 2005; Tsitonaki et al., 2010).

1.2.5 Influence de la demande du sol en oxydant

L'expression « demande du sol en oxydant » (DSO) réfère aux constituants du sol, éléments naturels et contaminants anthropiques, qui réduisent l'efficacité de l'OC en entraînant une dégradation trop rapide de l'oxydant ou en consommant les anions et radicaux sulfate avant qu'ils n'atteignent la zone de contamination. Il est important de toujours procéder à la quantification de la DSO avant d'entamer des traitements d'OC *in situ*, afin d'évaluer la faisabilité de la technologie sur un site donné, de mesurer la concentration nécessaire d'oxydant à injecter et d'estimer les coûts (Brown, 2003; Haselow et al., 2003; Huling et Pivetz, 2006; ITRC, 2005; Tsitonaki et al., 2010).

Brown (2003) évalue la concentration d'oxydant requise dans un sol donné par l'équation suivante :

$$[Oxydant] = [Demande stœchiométrique du contaminant] + [Métaux réduits] + [Carbone organique oxydable] + [Dégradation de l'oxydant] \quad (1.20)$$

Plusieurs éléments induisent une demande en oxydant, dont, entre autres, la matière organique, le chlorure, le carbonate et bicarbonate ainsi que les métaux réduits et les minéraux. Dans l'équation 1.17, la dégradation de l'oxydant représente la part qui est perdue par la dégradation non activée, soit, dans le cas du persulfate de sodium, 1 % à 3 % de perte par jour en moyenne (Brown, 2003). Il s'agit d'un indice de la stabilité de l'oxydant dans un sol donné selon les propriétés physico-chimiques de celui-ci.

1.2.5.1 Matière organique

Sous la surface, la matière organique peut directement consommer les ions et radicaux subséquents à la dégradation du persulfate (Johnson, Tratnyek et Johnson, 2008; Liang et al., 2003). Aussi, elle facilite l'adsorption du contaminant aux particules de sol qui devient alors difficilement accessible à l'oxydant (Petri et al., 2011). Le persulfate réagit avec le carbone organique le plus disponible; il peut s'agir autant de la matière organique naturelle du sol que du contaminant organique d'intérêt (Cuypers et al., 2000; Tsitonaki et al., 2010). D'un site contaminé à l'autre, la composition chimique de la matière organique est très variable. Ainsi, il est possible que pour une même concentration de carbone organique, l'influence subséquente sur l'OC par le persulfate de sodium soit différente et varie de facilement oxydable à récalcitrante (Huling et Pivetz, 2006). Cuypers et al. (2002) ont démontré que l'oxydation de la matière organique par le persulfate de sodium diminue lorsque son degré d'humification augmente et lorsqu'elle est très condensée.

Lorsque le pH est très élevé ($\text{pH} > 12$), la matière organique produit des molécules réductrices qui participent à l'activation du persulfate de sodium. Ainsi, dans certaines

conditions, la présence de matière organique peut améliorer le rendement de la décontamination par l'OC *in situ* (Ahmad, Teel et Watts, 2010).

De plus, en présence d'oxygène et d'oxydant, le carbone organique se minéralise en dioxyde de carbone (CO₂). Les réactions chimiques mises en cause libèrent des radicaux organiques (R•) et des radicaux organo-peroxydes (RO₂•) qui pourraient être impliqués dans les réactions de propagation radicalaire du persulfate de sodium et l'oxydation des contaminants (Peyton, 1993). De ce fait, une simple mesure de la concentration de la matière organique à un site donné est insuffisante pour estimer la quantité d'oxydant nécessaire pour une décontamination adéquate. La quantification de la DSO, par un essai préalable en laboratoire, est primordiale (Costanza et al., 2010).

La dégradation de la matière organique cause aussi la libération des métaux qui y sont adsorbés. L'ampleur de la mobilisation des métaux dépend de leurs propriétés physico-chimiques et de celles des sols ainsi que de la température et du pH (Petri et al., 2011).

1.2.5.2 Ions chlorure, carbonate et bicarbonate

Les ions chlorure, carbonate et bicarbonate présents naturellement dans les sols et l'eau souterraine consomment les radicaux sulfate et hydroxyle, responsables de l'oxydation des contaminants organiques, et réduisent le rendement de l'OC *in situ* par le persulfate de sodium. On désigne les ions chlorure, carbonate et bicarbonate comme des « scavengers ». De plus, ces trois types d'ions réagissent avec les métaux réduits et affectent leur disponibilité, ce qui a un impact important lors de l'activation du persulfate de sodium par le fer réduit (Bougie, 2008; Huang, Couttenye et Hoag, 2002; Huling et Pivetz, 2006; ITRC, 2005; Petri et al., 2011). Les effets « scavengers » de ces éléments sont encore plus importants lorsque le persulfate est soumis à une température élevée et que le pH du milieu souterrain est acide (Peyton, 1993; Tsitonaki et al., 2010).

Les ions carbonate (CO_3^{2-}) et bicarbonate (HCO_3^-) forment les radicaux carbonate ($\bullet\text{CO}_3$) et bicarbonate ($\text{HCO}_3\bullet$). À pH fortement basique ($\text{pH} > 12$), ces derniers possèdent un pouvoir réducteur élevé ($E^0 = -1,59 \text{ V}$), ce qui permet la dégradation de certains contaminants organiques (ex. : composés aromatiques, BTEX, TCE) par l'entremise de la réduction chimique (Neta et al., 1977; Petri et al., 2011). Ainsi, l'impact des ions carbonate et bicarbonate sur l'OC sont directement dépendants du pH du milieu dans lequel on les retrouve (Huang, Couttenye et Hoag, 2002; Liang, Wang et Mohanty, 2006; Petri et al., 2011).

En solution, l'anion chlorure (Cl^-) interagit avec les radicaux sulfate ($\bullet\text{SO}_4^-$) et hydroxyle ($\text{OH}\bullet$) pour former le radical chlorure ($\text{Cl}\bullet$). À son tour, le radical chlorure ($\text{Cl}\bullet$) peut se complexer à d'autres anions chlorure (Cl^-) et ainsi entraîner la formation du radical dichlorure ($\bullet\text{Cl}_2^-$). Ce dernier induirait l'activation du persulfate de sodium en stimulant les réactions cinétiques de propagation de la chaîne radicalaire de l'oxydant, lorsqu'il réagit avec l'anion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), et il pourrait aussi participer directement à l'oxydation des contaminants organiques lorsque sa concentration est supérieure à 3500 mg/L (Yu, Bao et Barker, 2003).

Liang et al. (2006) ont démontré que l'ion chlorure n'a pas d'effet sur l'OC *in situ* dans un système persulfate/contaminant à température ambiante. Par contre, dans un système activé par la chaleur (température $> 40 \text{ C}$), l'ion chlorure contribue à réduire le rendement de l'OC en stimulant davantage la dégradation du persulfate déjà accélérée par la chaleur. Ainsi, le persulfate doit être en excès par rapport aux ions chlorure qui doivent être considérés dans l'évaluation de la DSO.

1.2.5.3 Métaux réduits

Tel que discuté dans la section 1.2.2, plusieurs métaux présents sous la surface, lorsqu'ils sont en excès, réagissent avec les espèces réactives produites lors de la dégradation du persulfate, et ainsi, réduisent l'efficacité de l'OC *in situ* en empêchant leur contact avec le

contaminant d'intérêt. Il s'agit principalement des formes réduites de fer (Fe^{2+}), de manganèse (Mn^{2+}), de cuivre (Cu^+) et d'argent (Ag^+).

1.2.5.4 Minéraux

Les minéraux contenus dans les sols peuvent stimuler la dégradation du persulfate de sodium. Jonhson et al. (2008), ont observé une hausse de la dégradation du persulfate lorsqu'il est mis en contact avec un sol naturel, ce qu'ils ont attribué à la présence d'ions provenant des minéraux. En laboratoire, Ahmad et al. (2010) ont démontré que la birnessite (oxyde de manganèse) permet la production de radicaux oxydants, tandis que la goethite (oxyde de fer) permet la production d'agents réducteurs. D'ailleurs, la goethite agit comme catalyseur de la réaction de Fenton puisqu'elle permet la génération d'ions ferreux. Il a été démontré qu'une augmentation de la dissolution de la goethite dans une suspension de sol et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) augmente les rendements de dégradation des CPs (Pera-Titus et al., 2004).

Par contre, dans les essais réalisés dans des sols naturels, ces minéraux n'ont pas permis l'activation du persulfate ni la production d'espèces radicalaires réactives, puisqu'ils étaient présents en concentrations massiques insuffisantes. Finalement, Usman et al. (2012) ont démontré que la magnétite peut efficacement activer la dégradation du persulfate de sodium. En effet, ils ont observé un rendement de décontamination cinq fois supérieur d'un mélange d'HAPs par le persulfate de sodium mis en présence de magnétite.

1.2.6 Influence de la force ionique

Le rendement de dégradation d'un contaminant organique est aussi fonction de la force ionique du milieu dans lequel il se retrouve. En effet, la force ionique influence l'activité des ions en milieu aqueux, et donc, l'activité des anions et radicaux provenant de la dégradation du persulfate activé (Huling et Pivetz, 2006; Kolthoff et Miller, 1951). Par exemple, Huang

et al. (2002) ont démontré que l'OC du MTBE en solution aqueuse est moins efficace lorsque la force ionique est élevée ($> 0,53$ M).

1.2.7 Influence de la structure moléculaire du contaminant

La structure moléculaire d'un contaminant organique permet de faire des prédictions par rapport au rendement de l'OC par le persulfate de sodium. Il a été démontré que les molécules ayant un lien carbone-carbone double ou ayant un cycle benzénique couplé à un groupement fonctionnel (ex. : PCP) sont plus sensibles à l'OC que les molécules dont le lien carbone-carbone est simple (ex. : TCA) (Liang et al., 2003).

1.2.8 Oxydation chimique des contaminants organiques par le persulfate

Huang et al. (2002) ont démontré que les composés organiques contenant un cycle benzénique couplé à un groupement fonctionnel sont facilement dégradés par le persulfate de sodium activé par la chaleur et que la réaction d'oxydation est représentée par un modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Ils ont aussi démontré que les hydrocarbures saturés et les alcanes halogénés sont plus stables et difficilement oxydables par le persulfate.

Plusieurs études démontrent la capacité du persulfate de sodium activé par la chaleur à dégrader un large éventail de contaminants organiques, tels que le chlorobenzène (CB) et dichlorobenzène (DCB), le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et trichlorométhane (CHCl_3), le tétrachlorure de carbone (CT), le dichloroéthane (DCA) et trichloroéthane (TCA), le dichloroéthylène (DCE), trichloroéthylène (TCE) et tétrachloroéthylène (PCE), le méthyl tert-butyl éther (MTBE), les composés organiques volatils (COV), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dinitrotoluène (DNT) et trinitrotoluène (TNT) ainsi que le chlorure de vinyle (VC) (Bougie et Dubé, 2007; Brown, 2003; Huang, Couttenye et Hoag, 2002; Huang et al., 2005; Nadim, Huang et Dahmani, 2006; Petri et al., 2011; Tsitonaki et al., 2010).

Crimi et Taylor (2007) ont aussi démontré la capacité du persulfate de sodium activé par le sulfate de fer (FeSO_4) et l'acide citrique à dégrader les BTEX. Peu d'études abordent l'OC des pesticides par le persulfate de sodium. Par contre, les études préliminaires effectuées sur certains pesticides, tels que l'atrazine, le 1,2-dibromo-3-chloropropane et le 1,2-dibromoéthane démontrent le potentiel de cet oxydant pour la dégradation de ces contaminants d'intérêt prioritaire (Huang et al., 2005; Petri et al., 2011).

Ainsi, puisque le PCP est un composé organique formé d'un cycle benzénique couplé à un groupement fonctionnel hydroxyle, il est attendu que ce contaminant soit facilement oxydé par le persulfate de sodium activé par la chaleur et que la cinétique d'oxydation suivra un modèle de pseudo-premier ordre.

1.2.9 Avantages et désavantages du persulfate de sodium

L'utilisation du persulfate de sodium a de nombreux avantages par rapport aux oxydants dits traditionnels (Bougie et Dubé, 2007; Brown, 2003; Crimi et Taylor, 2007; Petri et al., 2011; Siegrist, Crimi et Brown, 2011; Tsitonaki et al., 2010), dont ceux-ci :

- permet de dégrader un large éventail de contaminants organiques (aliphatiques halogénés, aromatiques chlorés, hydrocarbures pétroliers, HAPs, nitro organiques, pesticides, etc.);
- peut être activé par plusieurs moyens (chaleur, photo-activation, Fe^{2+} , H_2O_2);
- faibles coûts ($\approx 2,79$ \$/kg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$);
- solubilité élevée;
- influence relativement faible de la DSO;
- persiste jusqu'à plusieurs semaines sous la surface lorsqu'il n'est pas activé (stabilité élevée);
- l'oxydant peut être transporté sur de longues distances sous la surface avant d'être activé;
- le radical sulfate ($\bullet\text{SO}_4^-$) a une demi-vie plus longue que le radical hydroxyle ($\text{OH}\bullet$);
- s'adsorbe peu aux particules de sol.

L'utilisation du persulfate de sodium possède aussi des désavantages (Huling et Pivetz, 2006; Petri et al., 2011; Tsitonaki et al., 2010), dont ceux-ci :

- peu de documentation scientifique révisée par les pairs disponible;
- le persulfate doit être activé pour acquérir son plein potentiel oxydatif;
- la difficulté à produire un mélange optimal d'activateur et de persulfate pour l'injection sous la surface, puisque chacun des éléments possède un comportement particulier influençant son transport (stabilité et persistance sous la surface);
- les réactions « scavengers » de persulfate dues à la DSO ne sont pas bien comprises et peu documentées;
- la mise en application de la technologie sur le terrain peut être complexe (montage, équipements, etc.)

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Activation et dégradation du persulfate

La perte de persulfate en fonction du temps, en milieu aqueux (MA) et en suspension de sol (SS) (rapport sol : eau de 1 : 5), a été mesurée sous l'effet de différents paramètres, tels que la température (23°C à $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) et la présence d'éléments induisant une demande en oxydant (CaCO_3 et métaux). Cela a permis de déterminer la cinétique de dégradation du persulfate (activation) et d'établir les températures optimales pour les essais visant à préciser la cinétique d'oxydation du PCP.

2.1.1 Dégradation du persulfate en milieu aqueux

Des erlenmeyers Téflon en polytétrafluoroéthylène (PTFE) contenant 180,0 mL d'eau distillée ont été chauffés, dans un bain thermostatique, jusqu'aux températures voulues (40°C , 50°C , 60°C , 70°C et $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$). Puis, 20,0 mL d'une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ayant une concentration initiale de 100,0 g/L y ont été ajoutés pour l'obtention d'une concentration de 10,0 g/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Un erlenmeyer a été sacrifié à chaque intervalle de 2 heures jusqu'à une durée de 6 heures, puis après 12 heures de réaction. Pour ce faire, chaque erlenmeyer a été mis sur la glace pour une durée de 10 minutes afin d'arrêter la réaction. Le pH des solutions a été mesuré, puis les erlenmeyers ont été mis au réfrigérateur ($4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) jusqu'au moment des analyses.

2.1.2 Dégradation du persulfate en suspension de sol

Pour ces essais, 40,00 g de sol non contaminé ont été ajoutés dans les erlenmeyers contenant 180,0 mL d'eau distillée. Le persulfate de sodium a été ajouté dans les erlenmeyers ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 10,0 \text{ g/L}$) placés dans le bain thermostatique lorsque la température a atteint de 40°C à $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Un erlenmeyer a été sacrifié à chaque intervalle de 2 heures jusqu'à une

durée de 6 heures, puis après 12 heures de réaction. Chaque erlenmeyer a été mis sur la glace pour une durée de 10 minutes afin d'arrêter la réaction. Les erlenmeyers ont été centrifugés à 5000 rpm pendant 5 minutes et leur contenu filtré, à l'aide de filtres millipores (1 μm), afin de séparer la phase liquide de la phase solide. Le pH des solutions a été mesuré, puis les erlenmeyers ont été mis au réfrigérateur ($4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) jusqu'au moment des analyses.

Dans les séries d'essais précédents, en milieu aqueux et en suspension de sol, la dégradation du persulfate de sodium a aussi été mesurée aux temps de 2, 4 et 6 heures, à la température de la pièce, soit $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Par ailleurs, dans le but d'augmenter la demande en oxydant du sol utilisé, qui ne contenait ni matière organique ni carbonate (CaCO_3), et de simuler davantage un sol réel contaminé, des essais de dégradation du persulfate ont été réalisés à 40°C , 50°C et 60°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$), dans des suspensions de sol additionnées de carbonate de calcium solide (10 % de la masse solide de la suspension, soit 4,00 g de CaCO_3 dans 40,00 g de sol) et de métaux ([As] et [Cu] = 1500 mg/kg, [Cr] = 2000 mg/kg). Le carbonate de calcium et les métaux ont été ajoutés au mélange d'eau distillée et de sol (ratio 1 : 5) et agités pendant 24 heures. Ensuite, les erlenmeyers sont demeurés stables à la température ambiante pendant 12 heures. La procédure précédemment décrite a ensuite été suivie.

2.1.3 Oxydation du pentachlorophénol en milieu aqueux

Pour les essais en milieu aqueux, les erlenmeyers en Téflon contenant 160,0 mL d'eau distillée ont été chauffés, dans le bain thermostatique jusqu'aux températures voulues (40°C , 50°C et $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$). Puis, 20,0 mL d'une solution 100,0 g/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y ont été ajoutés ainsi que 20,0 mL d'une solution d'environ 10 g/L de PCP. Un erlenmeyer a été sacrifié aux intervalles de temps souhaités, c'est-à-dire 2, 4, et 6 heures. Puis, chaque erlenmeyer a été mis sur la glace pour une durée de 10 minutes afin d'arrêter la réaction. Le pH des solutions a été mesuré puis les erlenmeyers ont été mis au réfrigérateur ($4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) jusqu'au moment des analyses.

Suite à cette première série d'oxydation du PCP en milieu aqueux, il a été observé que la relation de pseudo-premier ordre se situe avant deux heures de réaction. Ainsi, dans les séries d'essais en suspension de sol, les essais d'oxydation du PCP ont aussi été effectués aux temps de 30, 60 et 90 minutes et ils ont été allongés jusqu'à 12 heures de réaction, afin d'augmenter les pourcentages de dégradation du PCP (section 2.1.4).

À titre de contrôle, le comportement du PCP en absence de persulfate a aussi été étudié. Ainsi, en solution aqueuse après 12 heures de chauffage à 60°C, une dégradation du PCP de l'ordre de 10 % a été mesurée.

À des fins de vérification, puisque le PCP utilisé était de grade technique (Aldrich), l'analyse du contaminant a été effectuée au temps initial (t_0). Ainsi, la concentration initiale réelle de PCP en milieu aqueux est de 523 mg/L.

2.1.4 Oxydation du pentachlorophénol en suspension de sol

Pour ces essais, 40,00 g de sol non contaminé ont été ajoutés dans les erlenmeyers contenant 160,0 mL d'eau distillée. Le persulfate de sodium a été ajouté dans les erlenmeyers ($[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0 = 10,0 \text{ g/L}$) placés dans le bain thermostatique. Puis, 20,0 mL d'une solution d'environ 10 g/L de PCP ont été ajoutés lorsque la température souhaitée de $60^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ a été atteinte. Un erlenmeyer a été sacrifié à chaque intervalle de temps étudié, c'est-à-dire à 30, 60 et 90 minutes ainsi que 2, 4, 6, 8, 10 et 12 heures, puis mis sur la glace pour une durée de 10 minutes afin d'arrêter la réaction. Le pH a été mesuré, puis les erlenmeyers ont été mis au réfrigérateur ($4^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) jusqu'au moment des analyses.

À des fins de vérification, puisque le PCP utilisé était de grade technique (Aldrich), l'analyse du contaminant a été effectuée au temps initial (t_0) en suspension de sol. Ainsi, la concentration initiale réelle de PCP est de 2728 mg/kg de matière sèche.

Afin d'optimiser l'utilisation du bain thermostatique servant aux essais d'oxydation et de limiter les variations dues aux manipulations, toutes les expériences ont été conduites simultanément à 60°C.

Les résultats obtenus précédemment ayant montré que les effets du CaCO₃ solide et des métaux semblaient antagonistes sur la dégradation du persulfate, les essais ultérieurs d'oxydation du PCP ont été conduits dans des suspensions de sol contenant soit du CaCO₃ insoluble, soit un mélange de métaux, et ce, séparément.

Finalement, l'OC du PCP a été mesurée dans des suspensions de sol contenant : (1) une teneur massique de 10 % de CaCO₃ et (2) un mélange de métaux constitué de 1500 mg/kg d'arsenic, 1500 mg/kg de cuivre et 2000 mg/kg de chrome. Dans le premier cas, des erlenmeyers en Téflon ont été remplis avec 40,00 g de sol non contaminé, 160,0 mL d'eau distillée et 4,00 g de CaCO₃. Les erlenmeyers ont ensuite été agités 24 heures puis laissés 12 heures stables à la température ambiante. Ensuite, la même procédure que celle élaborée pour étudier l'OC du PCP en suspension de sol a été utilisée. Dans le deuxième cas, des erlenmeyers ont été remplis avec 40,00 g de sol non contaminé, 60,0 mL d'eau distillée, 30,0 mL d'une solution 2,0 g/L d'arsenic, 30,0 mL d'une solution 2,0 g/L de cuivre et de 40,0 mL d'une solution de 2,0 g/L de chrome. Les erlenmeyers ont ensuite été agités 24 heures puis laissés 12 heures stables à la température ambiante. Ensuite, la même procédure que celle élaborée pour étudier l'OC du PCP en suspension de sol a été utilisée.

2.2 Sol

Le sol non contaminé a été prélevé dans une carrière sablière, soit chez Sables Collette Ltée à St-Roch-de-Richelieu, Canada. Il a été séché à l'air libre et conservé dans un contenant hermétique en plastique à la température ambiante. L'identification du sol selon le système USCS a permis de déterminer qu'il s'agit d'un sable silteux de type SM. Le tableau 2.1 montre les caractéristiques physico-chimiques du sol à l'étude.

Tableau 2.1 pH, concentrations de carbone organique total (COT), carbonate de calcium insoluble (CaCO_3), fer (Fe), manganèse (Mn) et cuivre (Cu) ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour caractériser le sol

	pH	COT	[CaCO_3]	[Fe]	[Mn]	[Cu]
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Valeur	6,2	0	0	6187	118	260
Méthode d'analyse	MA.100 – pH 1.1 (CEAEQ, 2014b)	MA.405 – C 1.1 (CEAEQ, 2012)	Hesse, (1971), p.52	MA.200 – Mét. 1.2 (CEAEQ, 2014a)	MA.200 – Mét. 1.2 (CEAEQ, 2014a)	MA.200 – Mét. 1.2 (CEAEQ, 2014a)

2.3 Solutions

Toutes les solutions ont été préparées à partir d'eau distillée type III. La solution de persulfate de sodium (10,0 g/L) a été préparée avec du persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, réactif ACS, pureté 99 %+, Anachemia). Les réactifs utilisés pour l'analyse des concentrations de persulfate de sodium sont l'acide sulfurique (H_2SO_4 , grade ACS, pureté 95-98 %, Fisher Scientifique), le sulfate d'ammonium ferreux ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, réactif ACS, pureté 98 %+, Anachemia) et le thiocyanate de sodium (NH_4SCN , réactif ACS, pureté 97,5 %+, Alfa Aesar).

Les réactifs utilisés pour déterminer la concentration de carbonate insoluble dans le sol sont l'acide chlorhydrique (HCl, grade ACS, teneur 36,5-38 %, Fisher Scientifique), l'hydroxyde de sodium (NaOH, grade ACS, 9,95 – 10,05N, Anachemia) et le bleu de bromothymol (0,04 % certifié, Fisher Scientifique). Les réactifs utilisés pour déterminer la concentration de carbone organique total dans le sol sont l'acide sulfurique (H_2SO_4 , grade ACS, pureté 95-98 %, Fisher Scientifique), l'acide phosphorique (H_3PO_4 , grade ACS, pureté 98 %+, Sigma-Aldrich), le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, grade ACS, pureté 99 %+, Anachemia), le sulfate ferreux heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, grade ACS, pureté 99 %+, Anachemia) et la 1, 10-phénanthroline monohydraté ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, grade ACS, Sigma-Aldrich). Les réactifs utilisés pour déterminer la concentration de métaux dans le sol sont l'acide chlorhydrique (HCl, grade ACS, teneur 36,5-38 %, Fisher Scientifique), l'acide nitrique (HNO_3 , grade

ACS, pureté 68 %-70 %, Anachemia), l'acide sulfurique (H_2SO_4 , grade ACS, pureté 95-98 %, Fisher Scientifique) et des solutions étalon de métaux (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn, Al, Ca, Cs, Fe, K, Na, Sr, grade ACS, Spex CertiPrep).

Le sol a été contaminé avec une solution de sel de pentachlorophénol ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{ONa}$, réactif ACS, pureté 80 %+, Aldrich). Le mélange de métaux a été constitué à partir des réactifs suivants : le trioxyde d'arsenic (As_2O_3 , pureté 99 %+, Sigma-Aldrich), le chlorure de cuivre (II) dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, réactif ACS, Anachemia) et le sulfate chromique de potassium dodécahydraté ($\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich). L'addition de carbonates de calcium dans le sol a été effectuée à partir de carbonate (CaCO_3 , réactif ACS, pureté 99 %+, Anachemia).

Les réactifs utilisés pour les analyses de PCP sont le sulfate de magnésium (MgSO_4 , pureté 99,5 %+, Sigma-Aldrich), le dichlorométhane grade Optima (CH_2Cl_2 , réactif ACS, pureté 99,9 %, Fisher Scientific), l'hydroxyde de sodium (NaOH , grade ACS, 9,95 – 10,05N, Anachemia), l'acide sulfurique (H_2SO_4 , grade ACS, pureté 95-98 %, Fisher Scientifique), le carbonate de potassium (K_2CO_3 , grade ACS, pureté 99 %, Sigma-Aldrich) et l'anhydride acétique ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, grade ACS, pureté 98 %+, Sigma-Aldrich).

2.4 Appareillage

Les expériences ont été réalisées dans un bain thermostatique LabTech modèle LWB-311D, à trois cuves indépendantes. Les mesures de pH ont été prises à partir d'un pH-mètre Oakton modèle CON 510 et les concentrations de persulfate de sodium ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre HACH DR/2700. Les concentrations de fer, manganèse et cuivre ont été mesurées à partir d'un ICP-OES modèle Varian Vista-MPX. Le PCP a été extrait à partir d'extracteurs Soxhlet Thermo Scientific et les concentrations ont été mesurées à l'aide d'un GC-MS de marque Varian, la composante GC étant un modèle CP-3800 et la composante MS étant un modèle Saturn 2200. Un évaporateur rotatif de marque Buchi (Rotavapor

modèle R-215) couplé à un bain thermostatique de la même marque (modèle R-491) ont aussi été utilisés.

2.5 Analyses des concentrations du persulfate et du pentachlorophénol

Les concentrations de persulfate de sodium ont été mesurées à partir de la méthode de Huang et al. (2002). Les échantillons ont été préparés en mélangeant subséquentement un aliquot de 0,1 mL de la solution contenant le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration inconnue, 0,9 mL d'eau distillée, 10,0 mL d'une solution de H_2SO_4 2,5 N et 0,1 mL d'une solution de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,4N. Le mélange a été agité puis laissé à la température ambiante pendant 40 minutes. Par la suite, 0,2 mL d'une solution de NH_4SCN 0,6N a été ajouté à l'échantillon. La mesure de l'absorbance a été prise par spectrophotométrie à une longueur d'ondes de 450\AA sur un appareil HACH DR/2000. La courbe d'étalonnage a été produite à partir de solutions ayant des concentrations de persulfate de sodium variant entre 1,0 g/L et 10,0 g/L ($r^2 = 0,9985$).

Les concentrations de PCP, en solutions aqueuses, ont été mesurées par les Laboratoires AGAT (Ville Saint-Laurent, Canada) en utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Les concentrations de PCP, en suspensions de sol (boues), ont été mesurées au sein du Laboratoire de géotechnique et de génie géoenvironnemental (LG2) de l'École de technologie supérieure (ÉTS) (Montréal, Canada) selon une adaptation du protocole pour l'analyse des composés phénoliques par GC-MS après dérivation avec l'anhydride acétique du Centre d'expertise en analyse environnemental du Québec (CEAEQ) (CEAEQ, 2013). En effet, le protocole n'était pas adapté pour les analyses de concentrations du PCP pour des suspensions de sol ayant une teneur en eau aussi élevée (20 % solide et 80 % liquide). Le protocole du CEAEQ a été adapté en y ajoutant une étape de filtration sous vide des suspensions de sol, afin de procéder aux analyses du PCP dissous dans la phase aqueuse et dans la phase solide, séparément. La concentration totale de PCP dans les suspensions de sol est calculée en additionnant les concentrations obtenues dans la phase aqueuse et la phase solide.

Dans une première étape, les phases liquides et les phases solides des suspensions de sol ont été séparées par filtration sous vide à l'aide d'un Büchner et de filtres Whatman grade No 41. Les phases liquides ont été conservées au réfrigérateur jusqu'à la dérivation des composés phénoliques. Les boues ont été asséchées avec 10 g de sulfate de magnésium (MgSO_4) puis les composés phénoliques en ont été extraits à l'aide d'extracteurs Soxhlet et 350,0 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) pendant 12 heures à un rythme d'environ 20 cycles/heure. Les solutions obtenues ont été évaporées sous vide, à l'aide d'un évaporateur rotatif équipé d'un bain thermostatique chauffé à 30°C , et ce, jusqu'à l'obtention d'un volume final de CH_2Cl_2 d'environ 50 mL. Par la suite, les phases organiques et aqueuses ont été séparées dans une ampoule à décanter à partir de 70,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 0,01 N. La phase aqueuse a été récupérée et la phase organique a été transférée à nouveau dans l'ampoule (répéter trois fois). Les composés phénoliques se trouvaient alors dans la phase aqueuse (la phase organique a été écartée). Les solutions obtenues ont été acidifiées avec 5,0 mL d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 10N) afin de procéder à la dérivation des composés phénoliques.

Dans une deuxième étape, la dérivation des composés phénoliques a été réalisée dans les phases aqueuses ayant subi la précédente extraction ainsi que dans les phases liquides des suspensions de sol provenant de la première filtration. Pour ce faire, 5,0 mL d'anhydride acétique ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) et 5,0 mL d'une solution 75 % (*p/v*) de carbonate de potassium (K_2CO_3) ont été ajoutés aux phases aqueuses puis mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 45 minutes. Par la suite, les phases organiques et aqueuses ont été séparées dans une ampoule à décanter à partir de 70,0 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2). La phase organique a été récupérée et la phase aqueuse a été transférée à nouveau dans l'ampoule (répéter trois fois). Les composés phénoliques se retrouvaient alors dans la phase organique (la phase aqueuse a été écartée) à laquelle on a ajouté 100,0 mL d'une solution 0,5 N de NaOH . La phase organique a été récupérée, asséchée avec 3 g de MgSO_4 , filtrée, jaugée avec du dichlorométhane jusqu'à l'obtention d'un volume final de 200,00 mL et analysée au GC-MS après dérivation avec l'anhydride acétique afin de quantifier le pentachlorophénol.

2.6 Assurance de la qualité

Afin d'assurer un contrôle de la qualité, toutes les analyses de concentration du persulfate ont été produites en duplicata ainsi que dix pour cent (10 %) des essais d'oxydation du PCP. Les Laboratoires AGAT ont fait, à titre de contrôle interne, 10 % des analyses du PCP, en milieu aqueux, en duplicata. Au LG2, en suspension de sol, 10 % des analyses du PCP ont aussi été faites en duplicata.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Dégradation du persulfate de sodium en fonction de la température en milieu aqueux et en suspension de sol

Le tableau 3.1 et les figures 3.1a) et 3.1b) permettent de constater que la dégradation du persulfate est fortement influencée par la température, et ce, autant en milieu aqueux (MA) qu'en suspension de sol (SS). Une température d'activation adéquate devrait entraîner une dégradation du persulfate suffisamment élevée en ses espèces ioniques et radicalaires pour combler la DSO et la demande stœchiométrique du contaminant. Toutefois, cette dégradation devrait aussi être suffisamment lente pour permettre au persulfate de se dégrader tout au long de la période d'essai de six heures. Une température trop élevée causerait une perte rapide et trop grande de persulfate qui devrait être comblée par une concentration supérieure d'oxydant, et donc, des coûts d'opérations excédentaires non nécessaires.

Les constantes de dégradation du persulfate peuvent être obtenues en prenant le logarithme népérien des termes de l'équation 1.14, ce qui devient l'équation 3.1 laquelle a la forme d'une droite. La constante de dégradation observée (k_{obs}) du persulfate est donnée par la pente de cette droite.

$$\ln([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0) = -k_{\text{obs}}(t-t_0) \quad (3.1)$$

En remplaçant le rapport $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ par 0,5 dans l'équation 3.1, on obtient la demi-vie ($t_{1/2}$) de la réaction de dégradation du persulfate selon la réaction suivante :

$$t_{1/2} = 0,693 / k_{\text{obs}} \quad (3.2)$$

Tableau 3.1 Dégradation du persulfate en fonction de la température et du temps ainsi que les coefficients de corrélation (r^2), les constantes de dégradation observées de pseudo-premier ordre (k_{obs}) et les demi-vies ($t_{1/2}$)

Température (°C)	Temps (h)	Milieu aqueux				Suspension de sol			
		Dégradation (%)	r^2	k_{obs} (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	Dégradation (%)	r^2	k_{obs} (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)
23	2	0	n.d.	n.d.	n.d.	0	0,843	0,0036	193
	4	0				2			
	6	0				2			
40	2	1	0,975	0,0059	117	5	0,954	0,0181	38,3
	4	3				7			
	6	3				10			
50	2	3	0,999	0,0142	48,8	9	0,876	0,0266	26,1
	4	5				10			
	6	8				14			
60	2	9	0,985	0,0399	17,4	15	0,984	0,0632	11,0
	4	13				23			
	6	22				31			
70	2	18	0,963	0,165	4,20	30	0,995	0,204	3,40
	4	52				57			
	6	63				70			
80	2	65	0,983	0,564	1,20	66	0,966	0,792	0,900
	4	92				94			
	6	96				99			

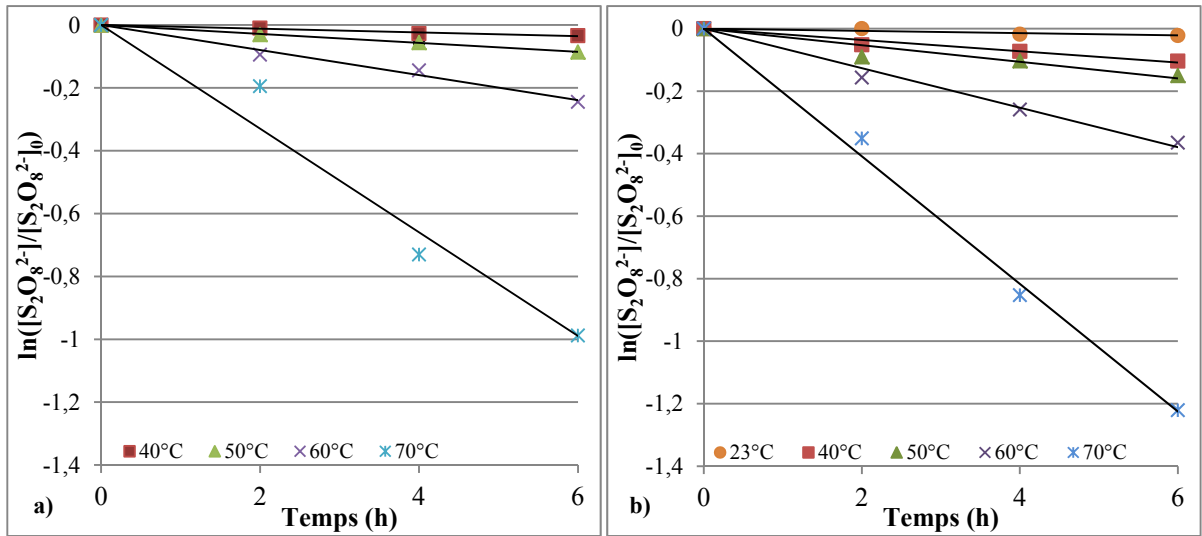


Figure 3.1 Concentrations relatives d'anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) en fonction de la température et du temps
a) en milieu aqueux; b) en suspension de sol

La dégradation du persulfate a suivi la même tendance en MA et en SS, c'est-à-dire que sa dégradation a augmenté en fonction du temps et de la température. Les résultats présentés au tableau 3.1 montrent qu'en MA à 40°C, 50°C et 60°C, les taux de dégradation de l'oxydant, après six heures, ont été de 3 %, 8 % et 22 % respectivement, tandis qu'en SS, les taux de dégradation de l'oxydant, après six heures et aux mêmes températures, ont atteint 10 %, 14 % et 31 % respectivement. Ainsi, la température à laquelle pourront être conduits les essais d'oxydation est 60°C (en MA et en SS), puisqu'il s'agit de la température permettant une dégradation suffisamment grande du persulfate sur une période de six heures (> 20 %), mais plus petite que 50 %¹. Donc, la réaction aurait pu se poursuivre davantage avant que le persulfate soit entièrement dégradé, ce qui, subséquemment, permettrait un temps de contact prolongé entre le persulfate et le contaminant d'intérêt.

¹ Les valeurs minimale et maximale de dégradation du persulfate ont été établies arbitrairement à 20 % et 50 %, respectivement.

En MA, aucune dégradation de l'ion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) n'a été observée après six heures de réaction (résultats non montrés) en absence d'activation thermique (c.-à-d. à $23^\circ C \pm 2^\circ C$). Ceci correspond aux observations rapportées dans la documentation scientifique (Bougie et Dubé, 2007; Petri et al., 2011). Par contre, en SS, à la température ambiante, la DSO a induit une dégradation du persulfate de 2 % après 6 heures de réaction. Cette dégradation du persulfate non activé a été induite par les constituants naturels du sol. Cette DSO doit toujours être quantifiée et considérée avant la mise en application de l'OC *in situ* sur un site donné. Dans le cas ci-présent, comme le sol utilisé ne contenait ni matière organique, ni carbonate, cette DSO aurait été générée par des métaux provenant des minéraux constitutifs (section 2.2). En effet, le pourcentage de dégradation du persulfate a été systématiquement plus grand en SS qu'en MA, et ce, pour tout temps de réaction ou toute température.

En MA et en SS, la dégradation du persulfate a suivi un modèle cinétique de pseudo-premier ordre, tel que montré aux figures 3.1a) et 3.1b). Les constantes de dégradation (k_{obs}) permettent de constater que la vitesse de dégradation du persulfate a augmenté en fonction de la température, en MA et en SS. De plus, la DSO a accéléré la dégradation du persulfate (les valeurs de k_{obs} observées ont été plus grandes en SS qu'en MA). L'écart entre les constantes de dégradation a diminué avec un accroissement de la température. En effet, à $40^\circ C$, la valeur de k_{obs} en MA correspondait à 33 % de celle observée en SS, alors qu'à $80^\circ C$, la valeur de k_{obs} en MA correspondait à 71 % de celle observée en SS.

Le tableau 3.1 montre également que la demi-vie ($t_{1/2}$) du persulfate est inversement proportionnelle à la température, autant en MA qu'en SS, ce qui est confirmé par la documentation scientifique (Johnson, Tratnyek et Johnson, 2008; Liang et al., 2003; Waldemer et al., 2007). En effet, entre $40^\circ C$ et $80^\circ C$, la demi-vie du persulfate a diminuée de 99 % en MA et de 98 % en SS. En MA comme en SS, c'est entre $50^\circ C$ et $60^\circ C$ que l'écart de temps entre les demi-vies a été le plus marqué.

Par ailleurs, à 40°C, la différence entre les demi-vies mesurées en MA et celles en SS est de 79 h, alors qu'elle est de 22,7 h à 50°C, 6,4 h à 60°C et 0,3 h à 80°C. Ainsi, l'effet de la DSO prend moins d'importance par rapport à l'activation thermique plus la chaleur augmente, tel que montré à la figure 3.2. Celle-ci présente l'effet de la DSO sous la forme d'une différence entre les demi-vies en MA et en SS telle que calculée par l'équation 3.1, soit :

$$\text{Effet de la DSO} = (t_{1/2MA} - t_{1/2SS}) / t_{1/2MA} \times 100 \quad (3.3)$$

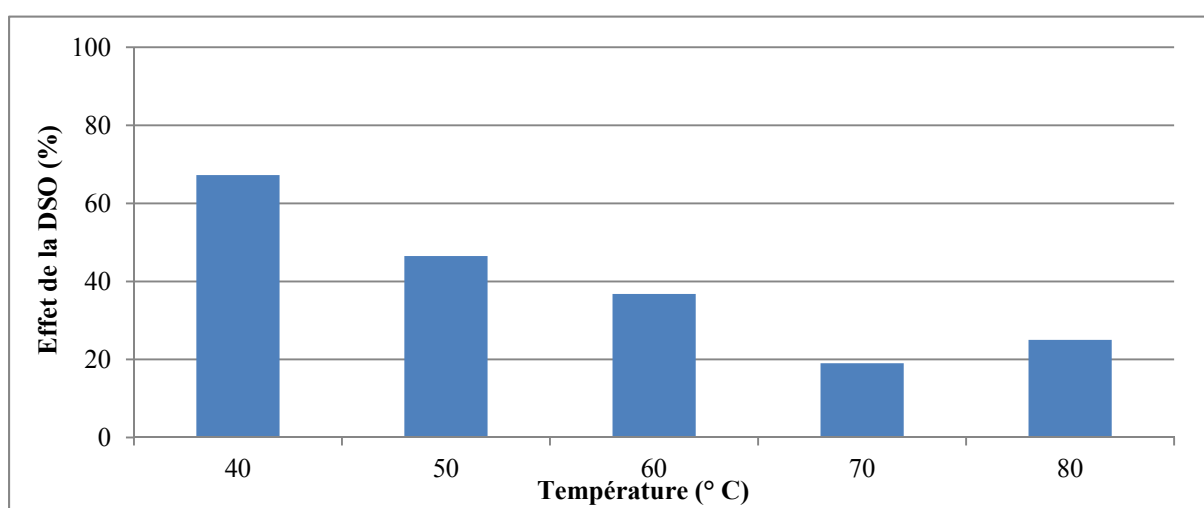


Figure 3.2 Effet de la demande du sol en oxydant (DSO) sur la dégradation du persulfate en fonction de la température

Ainsi, à 40°C, 67 % de la dégradation totale du persulfate était due à la DSO, alors que ce pourcentage se situe autour de 20 % à 70°C et 80°C. De plus, à partir d'une température supérieure à 50°C, l'activation thermique a un effet plus important que la DSO sur la dégradation du persulfate. Les résultats obtenus corroborent la documentation scientifique, puisqu'il a été démontré que la dégradation du persulfate induite par les métaux et les minéraux constituant la DSO est moins grande que celle causée par la chaleur (Osgerby, 2006; Tsitonaki et al., 2010). Ainsi, afin de prédire la cinétique de dégradation du persulfate, la température d'activation est un paramètre très important à contrôler puisque, dans le cas du

sol ci-présent, une hausse suffisamment élevée de la température ($> 50^{\circ}\text{C}$) a permis de contrer en grande partie l'effet de la DSO.

Le tableau 3.2 permet de constater que les pH des MA et SS ont diminué en fonction du temps et de l'accroissement de la température. En effet, plus la température d'activation était élevée, plus la dégradation du persulfate était grande, ce qui correspondait à une génération accrue d'ions hydrogène (H^+). De plus, lorsqu'il se situe dans un milieu légèrement acide, l'ion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) s'hydrolyse vers le peroxymonosulfate (H_2SO_5 , acide de Caro) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), contribuant ainsi davantage à l'acidification du milieu (Petri et al., 2011).

Tableau 3.2 pH des solutions de persulfate, en milieu aqueux et en suspension de sol, en fonction du temps et de la température

Temps (h)	Milieu aqueux						Suspension de sol					
	23°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	23°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
0	3,3	3,3	3,2	3,0	2,8	2,7	3,8	3,7	3,5	3,5	3,3	3,2
2	3,3	3,3	3,2	2,9	2,8	2,7	3,8	3,8	3,2	3,0	2,9	2,8
4	3,3	3,2	3,1	2,9	2,8	2,7	3,8	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7
6	3,3	3,2	3,0	2,8	2,7	2,7	3,8	3,4	3,1	2,9	2,8	2,7
12	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	2,7	-	-

Le pH du milieu influence le rendement de dégradation des contaminants organiques d'intérêt et est un facteur important à considérer lors de l'OC *in situ*. La réaction d'oxydation des contaminants organiques par le persulfate est optimale lorsque le pH se situe entre 3 et 7, alors qu'elle est peu efficace lorsque le pH est inférieur à 2 (le persulfate se dégradant trop rapidement) (Huang, Couttenye et Hoag, 2002; Huling et Pivetz, 2006; Liang, Wang et Bruell, 2007; Tsitonaki et al., 2010).

3.2 Dégradation du persulfate de sodium en fonction de la température en suspension de sol contenant du carbonate de calcium (CaCO₃) et des métaux

De nombreuses études ont montré que le rendement d'OC diminue lorsque l'oxydant est mis en présence de réels sols contaminés par rapport à des essais effectués dans l'eau ou dans des sols contaminés artificiellement en laboratoire. Plusieurs causes expliquent ce phénomène, dont la présence de métaux réduits et de carbonate de calcium (CaCO₃) et d'autres éléments qui induisent une DSO (Costanza et al., 2010; Crimi et Taylor, 2007; Sra et al., 2007; Tsitonaki et al., 2010; Usman et al., 2012).

Les résultats de dégradation du persulfate et les pH qui ont été obtenus dans des SS additionnées de carbonates de calcium insoluble et d'un mélange de métaux représentatif de l'ACC (As, Cu, Cr) sont présentés aux tableaux 3.3 et 3.4 ainsi qu'à la figure 3.3.

Tableau 3.3 Taux de dégradation du persulfate en fonction de la température, du temps et des constituants des suspensions de sol (CaCO_3 et métaux) ainsi que les coefficients de corrélation (r^2), les constantes de dégradation observées de pseudo-premier ordre (k_{obs}) et les demi-vies ($t_{1/2}$)

Température (°C)	Temps (h)	Suspensions de sol et CaCO_3				Suspensions de sol, CaCO_3 et métaux			
		Dégradation (%)	r^2	k_{obs} (h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)	Dégradation (%)	r^2	k_{obs} (h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)
40	2	1	0,999	0,0028	248	6	0,921	0,0191	36,3
	4	1				8			
	6	2				10			
50	2	3	0,988	0,0134	51,7	7	0,952	0,0268	25,9
	4	5				11			
	6	8				14			
60	2	11	0,937	0,0410	16,9	17	0,984	0,0722	9,60
	4	16				24			
	6	20				35			

Tableau 3.4 pH des suspensions de sol (SS) en fonction du temps, de la température en présence de CaCO_3 et d'une combinaison de CaCO_3 et de métaux

Temps (h)	SS avec CaCO_3			SS avec CaCO_3 et métaux		
	40°C	50°C	60°C	40°C	50°C	60°C
0	6,8	6,6	6,6	6,5	6,3	6,3
2	6,9	6,7	6,2	5,8	5,6	4,4
4	7,0	6,7	6,2	5,7	5,6	4,1
6	7,0	6,7	6,4	5,6	5,1	4,1

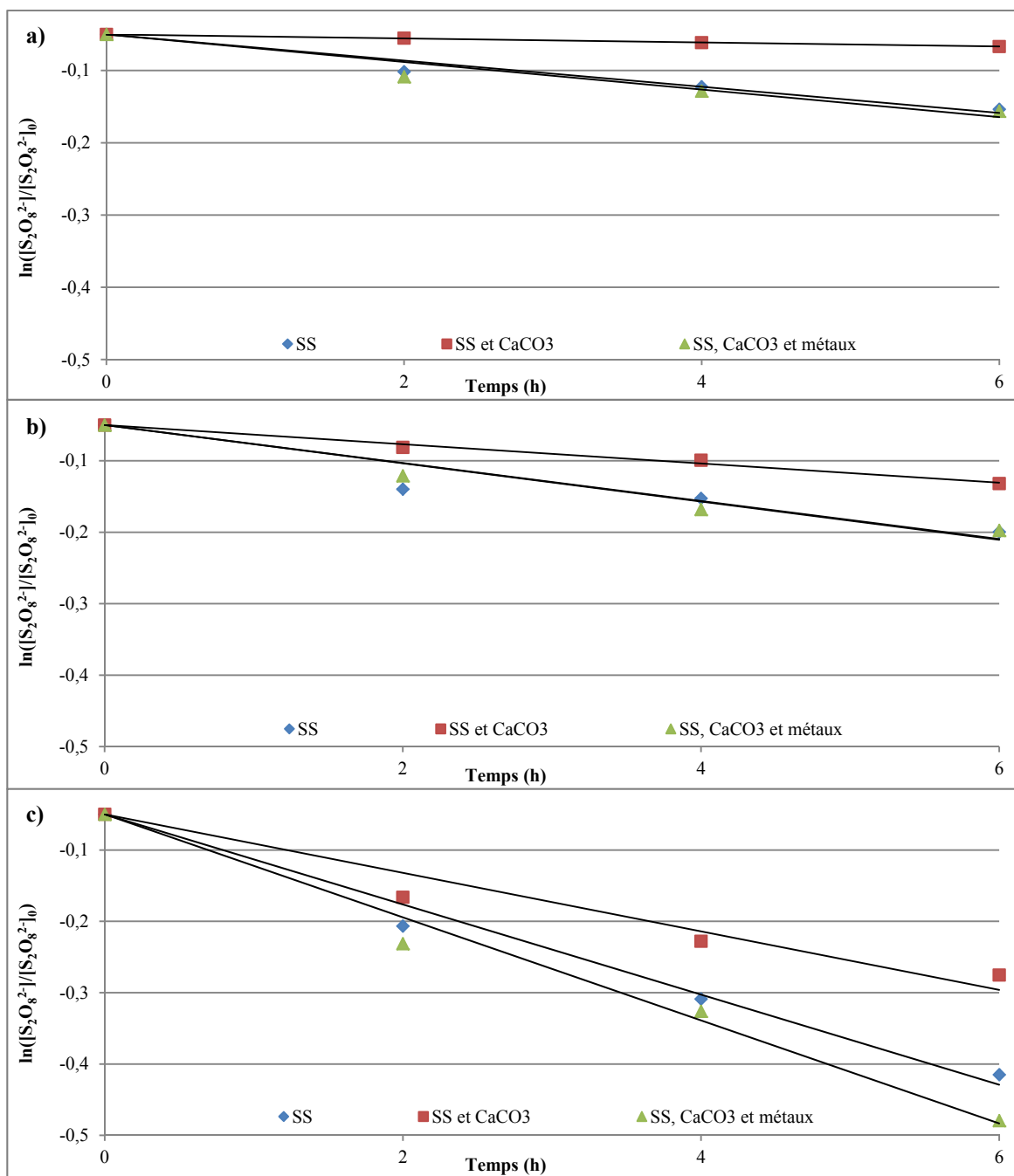


Figure 3.3 Concentrations relatives d'anions persulfate ($S_2O_8^{2-}$) en fonction du temps en suspension de sol (SS), en SS avec $CaCO_3$ et en SS avec $CaCO_3$ et métaux
a) à 40°C; b) à 50°C; c) à 60°C

Les résultats du tableau 3.3 montrent que, tout comme en MA et en SS (Tableau 3.1), la dégradation du persulfate a augmenté en fonction du temps et avec l'accroissement de la température, et ce, dans la SS avec CaCO₃ et la SS avec CaCO₃ et métaux. De plus, dans ces deux dernières suspensions de sol, le plus grand écart entre les taux de dégradation du persulfate a été observé entre 50°C et 60°C. L'augmentation des taux de dégradation du persulfate est associée à des variations du pH qui se sont aussi produites entre ces deux températures.

Le carbonate de calcium étant une base faible (pKa = 9), il contribue au pouvoir tampon du milieu dans lequel on le retrouve. Ainsi, dans les cas ci-présents, l'ajout de CaCO₃ a permis de tamponner les SS et de diminuer l'acidification due à la dégradation du persulfate, tel qu'observé dans le tableau 3.4. Puisque la dégradation du persulfate est accélérée par les températures élevées et l'acidité, il était attendu que les taux de dégradation de l'oxydant soient inférieurs dans un milieu dont le pH serait près de la neutralité, tels que dans les SS ayant une concentration élevée de CaCO₃ (ex. : pH de 6,4 ± 0,1, à 60°C, après six heures de réaction). Après six heures de réaction, à 40°C, 50°C et 60°C, la diminution des taux de dégradation du persulfate entre la SS et la SS avec CaCO₃ correspondait respectivement à 8 %, 6 % et 9 %.

Le tableau 3.3 et la figure 3.3 montrent que les SS originales et celles contenant du CaCO₃ et des métaux ont induit des taux similaires de dégradation du persulfate. Par exemple, à 40°C et 50°C, après six heures de réaction, une dégradation du persulfate de 10 % et 14 % respectivement a été observée en SS et en SS contenant du CaCO₃ et des métaux. Ainsi, le CaCO₃ et les métaux ont eu des effets antagonistes sur le pH du milieu, et donc, sur la dégradation du persulfate.

À 60°C, tel qu'indiqué dans le tableau 3.4, l'effet tampon du CaCO₃ n'a pas été suffisamment grand pour contrer l'acidité des métaux² et les valeurs de pH ont diminuées

² Une solution constituée de 300 mg/L d'arsenic, 300 mg/L de cuivre et 400 mg/L de chrome a un pH de 3,6

davantage qu'aux précédentes températures. Par ailleurs, après six heures de réaction, à 60°C, malgré un pH plus bas en SS (pH = 2,9) qu'en SS contenant du CaCO₃ et des métaux (pH = 4,1), on observe un taux plus bas de dégradation du persulfate : 31 % en SS et 35 % en SS avec CaCO₃ et métaux. Ainsi, les résultats ont montré que l'acidité, les métaux et la chaleur ont semblé agir en synergie pour accélérer la dégradation du persulfate.

Tel que précédemment observé en MA et en SS, le tableau 3.3 montre que les constantes de dégradation (k_{obs}) en SS avec CaCO₃ et SS avec CaCO₃ et métaux ont augmenté en fonction de la température. Ceci implique que l'accroissement de la température a encore eu comme effet général d'accélérer la dégradation du persulfate. De plus, la différence entre les valeurs de k_{obs} en SS et en SS avec CaCO₃ a augmenté avec l'augmentation de la température. En effet, à 40°C, la différence entre les valeurs de k_{obs} en SS et en SS avec CaCO₃ a été de 0,0153 h⁻¹, alors qu'à 60°C, cette différence a été de 0,0222 h⁻¹.

Le tableau 3.3 montre que l'effet des métaux, combiné à celui du CaCO₃, sur la dégradation du persulfate a aussi augmenté en fonction de la température. En présence de métaux, l'accroissement de la température a encore une fois produit une augmentation de la différence entre les constantes de dégradation (k_{obs}) du persulfate en SS et en SS avec CaCO₃ et métaux. Par exemple, à 40°C, la différence entre les valeurs de k_{obs} en SS et en SS avec CaCO₃ et métaux a été de 0,0010 h⁻¹, alors qu'à 60°C, cette différence a été de 0,0090 h⁻¹.

Le tableau 3.3 montre aussi que l'ajout de carbonate de calcium a allongé les demi-vies du persulfate. En effet, en SS contenant du CaCO₃, à 40°C et 60°C, les demi-vies du persulfate ont augmenté respectivement de 210 heures et 6 heures par rapport à celles observées en SS, aux mêmes températures. Aussi, il apparaît que l'effet du CaCO₃ solide sur la dégradation du persulfate a diminué avec un accroissement de la température et, qu'à nouveau, la température, lorsqu'elle est supérieure à 50°C, a eu un effet plus important sur la dégradation de l'oxydant que la DSO (naturelle ou induite par l'ajout de CaCO₃).

En résumé, les résultats ont montré que :

- 1) la dégradation du persulfate s'est accrue et accélérée avec la température;
- 2) la DSO a accélérée la dégradation du persulfate;
- 3) l'ajout de CaCO_3 solide a diminué et ralenti la dégradation du persulfate (en absence de métaux);
- 4) l'influence de CaCO_3 solide sur la dégradation du persulfate a été antagoniste à celle des métaux, puisque l'ajout de métaux a augmenté et accéléré la dégradation du persulfate;
- 5) la chaleur a été le facteur ayant le plus d'effet sur la dégradation du persulfate.

3.3 Énergies d'activation pour la dégradation du persulfate de sodium

L'équation d'Arrhénius (équation 1.13) permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction. Ainsi, en prenant le logarithme népérien de chaque terme de l'équation 1.13, l'équation d'Arrhénius devient l'équation 3.2, laquelle a la forme d'une droite. L'énergie d'activation E_a peut être déduite de la pente d'un graphique de $\ln(k_{\text{obs}})$ en fonction de $1/T$.

$$\ln(k_{\text{obs}}) = \ln(A) - (E_a / RT) \quad (3.4)$$

La figure 3.4 présente les résultats des essais de dégradation du persulfate décrits précédemment, lesquels sont aussi représentés par l'équation 3.2. Les énergies d'activation calculées à partir de la figure 3.4 sont présentées au tableau 3.5.

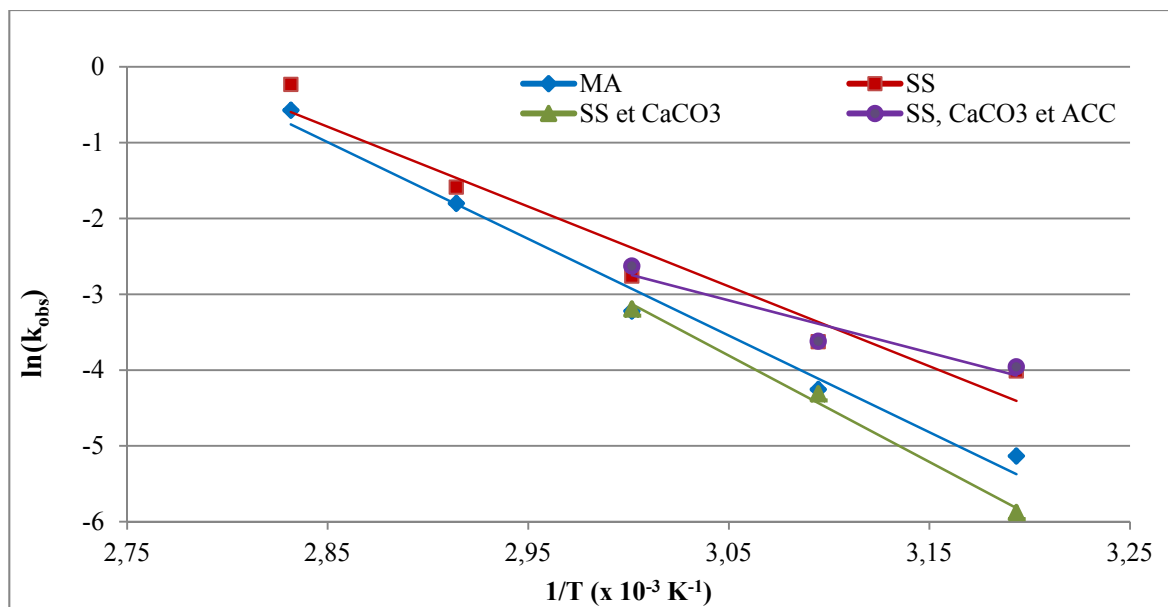


Figure 3.4 Relation d'Arrhenius pour la dégradation du persulfate en milieu aqueux (MA) et en suspension de sol (SS) en fonction du temps et des différents constituants des SS : CaCO₃ (SS et CaCO₃) et métaux (SS, CaCO₃ et métaux)

Tableau 3.5 Énergie d'activation du persulfate, coefficients de corrélation (r^2) et pH (à 40°C et 60°C après 6 heures de réaction) en fonction du milieu

Milieu	Ea (kJ/mole)	r^2	pH
Milieu aqueux	106	0,985	3,2 - 2,8
Suspension de sol (SS)	88	0,947	3,4 - 2,9
SS et CaCO ₃	117	0,994	7,0 - 6,4
SS, CaCO ₃ et métaux	57	0,916	5,6 - 4,1

L'énergie d'activation mesurée en MA, soit 106 kJ/mole, était légèrement inférieure à celles rapportées par House (1962) c'est-à-dire : 109 kJ/mole (pH = 1) et 134 kJ/mole (pH = 8). House (1962) a observé que le pH a un rôle important dans la prédictibilité de l'énergie d'activation du persulfate dans une solution. En effet, plus le milieu est acide, plus le persulfate est instable et se dégrade rapidement en ses ions et radicaux. Ainsi, lorsque le pH est près de la neutralité, comme dans le cas des SS contenant du CaCO₃, le milieu est moins

propice à la dégradation du persulfate. Les molécules de persulfate nécessitent alors plus d'énergie pour être activées, soit par l'élévation de la température ou par l'abaissement du pH. Donc, dans ces conditions, l'énergie d'activation du persulfate observée est plus élevée (117 kJ/mole en SS avec CaCO_3 versus 106 kJ/mol en MA).

Le pH n'est pas le seul facteur d'intérêt pour prédire l'énergie d'activation lorsque le persulfate se situe en SS. En effet, la DSO ainsi que tous les éléments « scavengers » induisent une dégradation accrue du persulfate et abaissent donc l'énergie d'activation de sa réaction de dégradation. Toutefois, l'énergie d'activation de 57 kJ/mole obtenue en SS contenant du CaCO_3 et des métaux était largement inférieure à celle de 88 kJ/mole obtenue dans la SS originale, malgré des valeurs de pH plus élevées. Ainsi, ceci souligne à nouveau que les métaux présents dans ce dernier milieu ont induit la dégradation du persulfate de manière plus efficace que la seule acidification du milieu dû à la dégradation du persulfate, tel que mentionné dans la documentation scientifique (Anipsitakis et Dionysiou, 2004; Huling et Pivetz, 2006; Osgerby, 2006; Tsitonaki et al., 2010).

3.4 Effet du pH sur la solubilité et la toxicité du PCP

Dans l'eau, on retrouve le PCP sous deux formes ayant des propriétés physico-chimiques différentes, soit la forme non dissociée (PCP ou $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$) et la forme ionique dissociée, c'est-à-dire le pentachlorophénolate (PCP^- ou $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$). Comme le montre la figure 3.5, le PCP étant un acide faible ($\text{pK}_a = 4,75$); sa solubilité augmente drastiquement avec l'augmentation du pH (Arcand, Hawari et Guiot, 1995; Benitez et al., 2003).

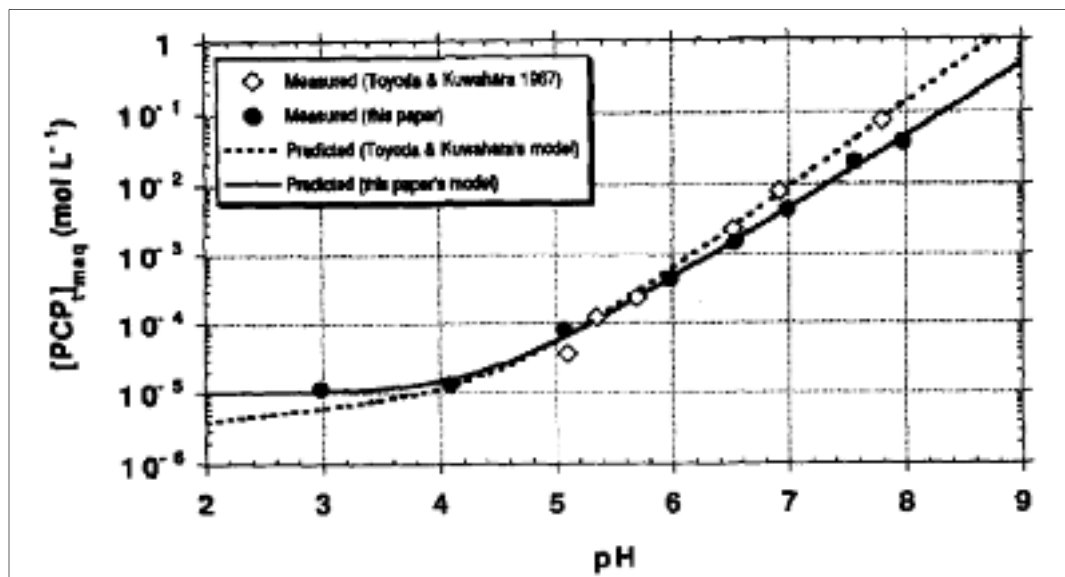


Figure 3.5 Solubilité du PCP en fonction du pH, à 20-25°C
Tirée de Arcand et al., 1995, p.133

Lorsque le pH est inférieur à 4,75, la solubilité du PCP est très basse et moins dépendante du pH et la forme anionique (PCP⁻), très soluble dans l'eau, est pratiquement inexistante. Par ailleurs, le PCP non dissocié possède une solubilité limitée à 3 mg/L (Arcand, Hawari et Guiot, 1995; Wightman et Fein, 1999).

Wightman et Fein (1999) ont démontré que la solubilité du PCP augmente avec l'élévation de la température. Par exemple, à 40°C, 7,6 mg/L de PCP est soluble seulement lorsque le pH est supérieur à 4,2, tandis qu'à 75°C, la même concentration de PCP est soluble à toutes les valeurs de pH. Puisque la solubilité de ce contaminant est largement dépendante du pH, le pH du milieu souterrain affecte grandement le comportement du PCP et doit être rigoureusement contrôlé lors de l'OC *in situ*. Le tableau 3.6 suivant indique les valeurs de pH mesurées lors des différents essais d'oxydation du PCP.

Tableau 3.6 pH des solutions de PCP et de persulfate en milieu aqueux (MA) et en suspension de sol (SS) à 60°C en fonction du temps et des constituants des SS : CaCO₃ (SS et CaCO₃) et métaux (SS et métaux)

Temps (h)	MA	SS	SS et CaCO ₃	SS et métaux
0,0	6,0	6,0	7,0	2,4
0,5	5,1	5,3	5,9	2,2
1,0	3,7	3,9	5,9	2,1
1,5	2,8	3,4	5,8	2,1
2,0	2,5	2,8	5,8	2,1
4,0	2,1	2,2	5,6	2,0
6,0	1,9	2,1	5,6	1,9
8,0	n.d.	2,0	5,6	1,9
10	n.d.	2,0	5,5	1,8
12	n.d.	1,9	5,5	1,8

Les résultats du tableau 3.6 permettent de prédire la distribution du PCP entre la phase aqueuse (PCP⁻ dissocié soluble dans l'eau) et solide des suspensions de sol (PCP non dissocié adsorbé aux particules de sol ou en suspension). Pour des valeurs de pH de 3,5, 5,0 et 7,0, respectivement 5,32 %, 64,0 % et 99,4 % du PCP se retrouve sous forme de pentachlorophénolate (PCP⁻) (Benitez et al., 2003). Donc, en MA et en SS, une grande portion du PCP se retrouverait rapidement sous sa forme non dissociée puisque les pH sont respectivement de 3,7 et 3,9, dès la première heure d'oxydation. En SS contenant un mélange de métaux représentatif de l'ACC (As, Cu, Cr), le PCP serait aussi retrouvé sous sa forme non dissociée dès son injection dans les erlenmeyers puisque le pH, au temps initial, est de 2,4. Par contre, en SS contenant du CaCO₃ solide, une portion plus grande de PCP (entre 99 % et 64 %) se retrouverait sous forme de pentachlorophénolate soluble puisque les pH varient entre 7,0 et 5,5.

Le pH du milieu influence aussi la toxicité des chlorophénols (CP). En effet, les formes non dissociées des molécules, que l'on retrouve principalement en milieu acide (ex. : PCP), sont plus toxiques que les formes ioniques dissociées (ex. : PCP⁻), que l'on retrouve principalement en milieu neutre et basique (Benitez et al., 2003; Pera-Titus et al., 2004). Le

pH est donc un élément crucial à contrôler afin d'optimiser l'OC du PCP et d'en limiter la toxicité.

3.5 Oxydation du PCP par le persulfate de sodium activé par la chaleur en milieu aqueux et en suspensions de sol (SS, SS avec CaCO₃ et SS avec métaux)

Le tableau 3.7 montre les résultats découlant des essais d'oxydation du PCP en MA en fonction du temps à 60°C. Les résultats montrent une oxydation presque complète du PCP. En effet, plus de 98 % du PCP a été dégradé après 2 heures de réaction.

Le tableau 3.8 présente les résultats d'oxydation du PCP obtenus en SS. Étant donné les modifications apportées à la méthode d'analyse de la concentration du PCP dans les SS (section 2.5), ces résultats tiennent compte de la dissociation du PCP en fonction du pH et de sa distribution entre la phase aqueuse (sous forme de PCP⁻) et solide (sous forme de PCP) des suspensions de sol.

Tableau 3.7 Oxydation du PCP par le persulfate en milieu aqueux à 60°C en fonction du temps, ainsi que le coefficient de corrélation (r^2), la constante de dégradation observée de pseudo-premier ordre (k_{obs}) et la demi-vie ($t_{1/2}$)

Temps (h)	[PCP] (mg/L)	Oxydation (%)	r^2	k_{obs} (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)
0,5	308	41,1	0,912	1,833	0,4
1,0	100	80,9			
1,5	51,1	90,2			
2,0	8,1	98,5			
4,0	4,3	99,2			
6,0	3,6	99,3			

Tableau 3.8 Oxydation du PCP par le persulfate en suspension de sol (SS) à 60°C en fonction du temps, des différents constituants des SS (carbonate de calcium (CaCO₃) et métaux) ainsi que les coefficients de corrélation (r²), les constantes de dégradation observées de pseudo-premier ordre (k_{obs}) et les demi-vies (t_{1/2})

Temps (h)	Suspension de sol				Suspension de sol avec CaCO ₃			
	[PCP] (mg/kg)	[PCP] (mg/kg)	[PCP] + [PCP] (mg/kg)	Oxydation (PCP ⁻ + PCP) (%)	[PCP] (mg/kg)	[PCP] (mg/kg)	[PCP] + [PCP] (mg/kg)	Oxydation (PCP ⁻ + PCP) (%)
0,5	599	1381	1980	27,4	1271	216	1488	45,5
1,0	64,3	1612	1676	38,6	369	596	965	64,6
1,5	30,2	1601	1631	40,2	36,2	413	449	83,5
2,0	9,8	1249	1258	53,9	< l.d.	291	291	89,3
4,0	< l.d.	1188	1188	56,4	< l.d.	232	232	91,5
6,0	< l.d.	820	820	70,0	< l.d.	202	202	92,6
8,0	< l.d.	626	626	77,1	< l.d.	196	196	92,8
10	< l.d.	485	485	82,2	< l.d.	153	153	94,4
12	< l.d.	380	380	86,1	< l.d.	117	117	95,7
r ²	0,880				0,993			
k _{obs} (h ⁻¹)	0,180				1,14			
t _{1/2} (h)	3,9				0,6			
Temps (h)	Suspension de sol avec métaux							
	[PCP] (mg/kg)	[PCP] (mg/kg)	[PCP] + [PCP] (mg/kg)	Oxydation (PCP ⁻ + PCP) (%)				
0,5	< l.d.	2380	2380	12,8				
1,0	< l.d.	1932	1932	29,2				
1,5	< l.d.	1667	1667	38,9				
2,0	< l.d.	1687	1687	38,2				
4,0	< l.d.	1356	1356	50,3				
6,0	< l.d.	1104	1104	59,5				
8,0	< l.d.	918	918	66,4				
10	< l.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
12	< l.d.	425	425	84,4				
r ²	0,935							
k _{obs} (h ⁻¹)	0,155							
t _{1/2} (h)	4,5							

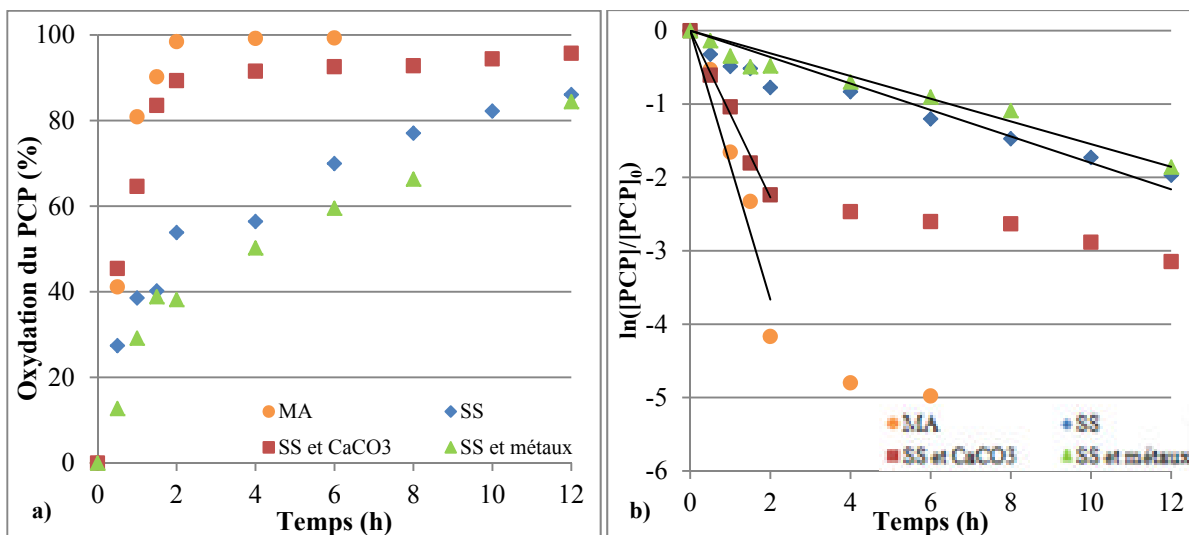


Figure 3.6 Oxydation du PCP par le persulfate activé par la chaleur à 60°C en fonction du temps en milieu aqueux (MA), en suspension de sol (SS), en SS contenant du CaCO₃ solide (SS et CaCO₃) et en SS contenant des métaux (SS et métaux)
 a) taux d'oxydation du PCP; b) concentrations relatives de PCP

Les tableaux 3.7 et 3.8 ainsi que les figures 3.6a) et 3.6b) montrent que dans tous les essais effectués, le pourcentage d'oxydation du PCP a augmenté en fonction du temps. En SS, les pourcentages d'oxydation du PCP ont été plus petits que ceux obtenus en MA. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en MA, en absence d'effets dû aux particules solides, le PCP a probablement été plus accessible au persulfate. En effet, en MA, il n'y avait aucune adsorption du PCP aux particules de sol ni de DSO induisant la dégradation précoce du persulfate. Par contre, l'écart entre les taux d'oxydation du PCP a diminué en fonction du temps. En effet, après 1h, 2h, et 6h de réaction, les différences entre les taux d'oxydation du PCP en MA et en SS ont été, respectivement, de 42 %, 45 % et 29 %. Ce qui démontre qu'après un certain temps, la DSO est comblée et que, dès lors, les ions et radicaux provenant de la dégradation du persulfate participent efficacement à l'oxydation du contaminant d'intérêt.

Les tableaux 3.7 et 3.8 ainsi que les figures 3.6a) et 3.6b) montrent aussi que la réaction d'oxydation du PCP a été plus rapide en MA qu'en SS. En effet, la constante de dégradation (k_{obs}) en MA a été au moins dix fois plus grande que celle mesurée en SS. Ceci a aussi été

corroboré par les taux d'oxydation du PCP, puisque plus de 98 % du contaminant a été dégradé en 2 heures en MA, alors qu'en SS, la réaction d'oxydation a continué de se poursuivre pendant 12 heures.

La demi-vie du PCP, mesurée en MA à 60°C, a été de 0,4 heure, soit environ 24 minutes, ce qui correspond au pourcentage de dégradation du PCP de 41 % mesuré, après 30 minutes de réaction. La demi-vie du PCP, mesurée en SS, à la même température, a été de 3,9 heures (environ 234 minutes), ce qui correspond au pourcentage d'oxydation obtenu, puisque plus de 50 % du PCP a été oxydé après 4 heures de réaction. En bref, le persulfate de sodium activé par la chaleur a permis l'oxydation efficace du PCP en MA et en SS, et ce, pour des valeurs de pH entre 2 et 6.

Le tableau 3.8 présente également les résultats d'oxydation du PCP en SS additionnée de CaCO₃ ou de métaux. On remarque d'abord que les deux amendements à la SS ont eu un effet sur l'oxydation du PCP. Tout d'abord, en présence de CaCO₃, les pourcentages d'oxydation du PCP ont surpassé ceux mesurés dans la SS originale. Aussi, la présence de CaCO₃ a eu pour effet d'accélérer l'oxydation du PCP de manière importante, comme le montrent la constante de dégradation et la demi-vie de la réaction. Par ailleurs, en présence de métaux, les pourcentages d'oxydation du PCP, ainsi que la constante d'oxydation et la demi-vie ont été proches des valeurs mesurées en SS seul. Afin d'expliquer ces résultats, il faut d'abord considérer la dissociation du PCP en fonction du pH (section 3.4 et Tableau 3.6).

Huang et al. (2002) ont démontré que les composés organiques contenant un cycle benzénique lié à un groupement fonctionnel, tel que le PCP, sont facilement oxydés par le persulfate activé par la chaleur et que leur oxydation suit généralement un modèle cinétique de pseudo-premier ordre. La documentation scientifique a aussi démontré que la cinétique de dégradation des CPs, dont le PCP suit un modèle de pseudo-premier ordre, et ce, dans le cas de la photodégradation comme de l'OC à partir de la réaction de Fenton et de l'ozone (Benitez et al., 2003; Hautaniemi et al., 1998; Pera-Titus et al., 2004). Par contre, les

constantes de dégradation qui sont rapportées dans la documentation varient grandement selon les conditions expérimentales de chaque étude. La figure 3.6b) montre que dans tous les essais effectués, la cinétique d'oxydation du PCP a suivi un modèle de pseudo-premier ordre. En MA et en SS avec CaCO_3 , les réactions d'oxydation du PCP ont été très rapides. Ainsi, après deux heures de réaction, les concentrations restantes de PCP étaient insuffisantes pour permettre une oxydation suivant un modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Donc, en MA et en SS avec CaCO_3 , les constantes de dégradation observées (k_{obs}) (Tableaux 3.7 et 3.8) calculées à partir de la pente des droites de la figure 3.6b) illustrent la cinétique d'oxydation du PCP avant deux heures de réaction.

Les figures 3.7a) et 3.7b) suivantes montrent la répartition du PCP entre ses deux formes chimiques (PCP non dissocié et PCP^- dissocié) en fonction du pH, en SS et en SS avec CaCO_3 . Il est à noter qu'aucun pentachlorophénolate (PCP^-) n'a été mesuré dans la phase aqueuse de la SS avec métaux (Tableau 3.8), ce qui s'explique par le pH très acide de cette suspension (Tableau 3.6).

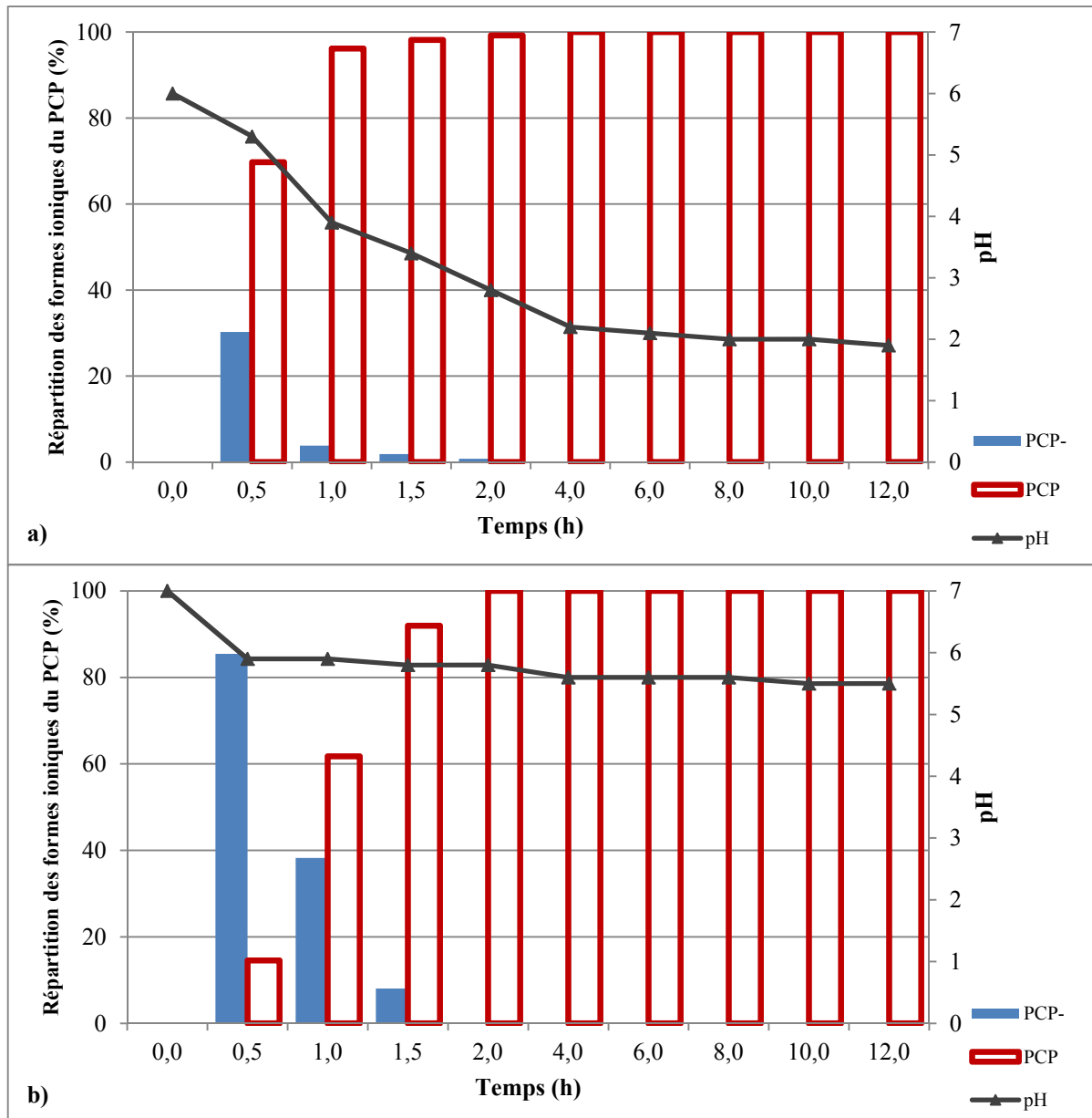


Figure 3.7 Répartition du PCP entre sa forme pentachlorophénolate (PCP⁻) et non dissociée (PCP) lors de l'oxydation chimique par le persulfate activé par la chaleur, à 60°C, en fonction du temps et du pH

a) en suspension de sol; b) en suspension de sol contenant du CaCO₃

Les concentrations plus grandes de pentachlorophénolate (PCP⁻) pour la SS avec CaCO₃ expliquent les pourcentages d'oxydation plus grands ainsi que la cinétique d'oxydation plus rapide. En effet, ce composé soluble aurait été davantage disponible pour l'OC par le persulfate que le PCP non dissocié.

Puisqu'en présence de carbonate solide (SS et CaCO₃), le pH est demeuré plus grand que 4,75 (pKa du PCP) (Tableau 3.6), une plus grande portion du PCP a été dissociée en pentachlorophénolate, lequel possède une réactivité plus grande avec l'oxydant (Hoigne et Bader, 1983 cités dans Benitez et al., 2003). Ainsi, les taux d'oxydation du PCP ont été plus grands en présence de CaCO₃ que ceux obtenus dans la suspension de sol seul ou en présence de métaux. Par exemple, en SS, après une heure de réaction, 3,8 % du PCP a été retrouvé sous forme de pentachlorophénolate et 38,6 % du PCP total a été oxydé, tandis qu'en SS avec CaCO₃ pour la même période, 38,2 % du PCP a été retrouvé sous forme de pentachlorophénolate et 64,6 % du PCP total a été oxydé.

Aussi, concernant la SS avec CaCO₃ spécifiquement, il est important de noter que le carbonate de calcium (CaCO₃) forme dans l'eau les anions alcalins carbonate (CO₃²⁻) (pKa = 10,33) et bicarbonate (HCO₃⁻) (pKa = 6,35), qui à leur tour en interagissant avec l'anion sulfate (SO₄²⁻), forment les radicaux carbonate (\bullet CO₃) et bicarbonate (HCO₃ \bullet). Liang et al. (2006) ont d'ailleurs démontré que les radicaux bicarbonates participent à l'oxydation du TCE ($E^0 = 1,65$ V) par le persulfate de sodium lorsque le pH est inférieur à 6. Après 30 minutes de réaction, le pH était de 5,9 en SS avec CaCO₃, et donc, les radicaux bicarbonates ont pu contribuer à l'oxydation du PCP.

En présence de métaux, les résultats peuvent aussi s'expliquer par le pH des suspensions. Il est généralement admis que la dégradation du persulfate s'accroît avec une réduction du pH, ce qui entraîne une augmentation des taux d'oxydation des contaminants organiques (Petri et al., 2011). Lorsque le pH est proche de 2, tel que rapporté au tableau 3.6 pour la SS et la SS avec métaux, la dégradation du persulfate est trop rapide, l'ion persulfate (S₂O₈²⁻) trop instable et les demi-vies des radicaux sulfate (\bullet SO₄⁻) et hydroxyle (\bullet OH) trop courtes pour

engendrer une oxydation optimale du PCP (Huling et Pivetz, 2006; Pera-Titus et al., 2004). Il est aussi important de noter que les métaux (tel que le Cu^+) réagissent avec les espèces ioniques et radicalaires produites par la dégradation du persulfate les empêchant ainsi d'oxyder le contaminant.

Ainsi, il a été montré que plus les valeurs de pH étaient élevées, plus grande était l'oxydation du PCP. Par ailleurs, des valeurs de pH semblables ont induit des pourcentages d'oxydation semblables (Tableaux 3.6 et 3.8). Par exemple, après 30 minutes de réaction, un écart de pH de 3,1 unités entre la SS (pH = 5,3) et la SS avec métaux (pH = 2,2) a induit un pourcentage d'oxydation du PCP en SS deux fois plus élevé qu'en présence de métaux. Par contre, après 12 heures de réaction, les valeurs de pH étant presque les mêmes en SS (pH = 1,9) et en SS avec métaux (pH = 1,8), les pourcentages d'oxydation observés étaient aussi très semblables, c'est-à-dire : 86 % en SS et 84 % en SS avec métaux.

Les résultats obtenus corroborent la documentation scientifique. En effet, il a été démontré que les rendements d'OC par la réaction de Fenton et l'ozone des CPs augmentent et que la vitesse d'oxydation du PCP s'accélère lorsque le pH augmente, puisque les CPs se retrouvent alors sous leur forme ionique dissociée qui réagit plus fortement avec les oxydants (Benitez et al., 2003; Pera-Titus et al., 2004). Par exemple, lors de l'OC du PCP par l'ozone, Benitez et al. (2003) ont observé que la constante de dégradation (k_{obs}) des molécules de pentachlorophénolate (PCP^-) est 900 fois supérieure à celle observée pour la forme non dissociée (PCP) dans les mêmes conditions, puisque cette dernière possède une réactivité moindre vis-à-vis l'oxydant. De plus, il a été démontré par Hong et Zeng (2002) que les rendements d'oxydation du PCP par l'ozone varient peu lorsque le pH varie entre 7 et 12, alors que le PCP se retrouve entièrement sous sa forme ionique dissociée (PCP^-).

3.6 Efficacité relative de l'oxydation chimique

Il est également possible d'étudier l'efficacité relative de la réaction d'oxydation en calculant le rapport entre la constante d'oxydation du PCP et la constante de dégradation du persulfate.

Ainsi, une efficacité relative élevée combine une oxydation rapide du contaminant à une dégradation lente du persulfate (mais tout de même suffisamment grande pour combler la DSO et la demande stœchiométrique en oxydant du contaminant). Ceci permet de constater que l'oxydation est plus efficace en MA avec une efficacité relative de 46. En suspensions de sol, l'efficacité relative diminue à 28 pour la SS avec CaCO_3 et à 3 pour la SS seul, soulignant à nouveau l'effet significatif de la DSO et du pH sur l'efficacité de la réaction d'oxydation.

En résumé, les résultats ont montré que :

- 1) la présence de sol a diminué et ralenti l'OC du PCP par le persulfate;
- 2) l'ajout de CaCO_3 solide à la suspension de sol a augmenté et accéléré l'OC du PCP par le persulfate;
- 3) l'ajout de métaux a diminué et ralenti l'OC du PCP par le persulfate;
- 4) le pH a eu un grand effet sur l'OC du PCP par le persulfate, puisqu'il influe sur la dissociation et la réactivité du PCP ainsi que sur l'activité oxydative de l'oxydant.

3.7 Sous-produits de la dégradation incomplète du pentachlorophénol

Plusieurs sous-produits de dégradation incomplète du PCP soumis au procédé de photodégradation ont été identifiés par Qing et al. (2011), dont certaines quinones et benzoquinones, l'acide méthanoïque (HCOOH) et l'acide acétique (CH_3COOH). Les mêmes sous-produits de dégradation incomplète du PCP ont été identifiés par Benitez et al. (2003) lors de l'OC à partir d'ozone (O_3) et par Zimbron et al. (2009) lors de l'OC par la réaction de Fenton. Malgré une dégradation élevée du PCP (> 85 %), ces derniers n'ont pas observé la minéralisation complète du PCP vers le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O). Par contre, Benitez et al. (2003) ont démontré que les intermédiaires de dégradation du PCP peuvent aussi être dégradés par l'oxydant, ce qui entraîne la production de divers acides et cétones de faible poids moléculaire ainsi que la production d'acide oxalique et d'ions chlorure (Cl^-). Il est donc raisonnable de poser comme hypothèse que l'oxydation incomplète du PCP

soumis à l'OC par le persulfate de sodium activé par la chaleur entraîne la production de ces mêmes sous-produits de dégradation et que ceux-ci devraient être quantifiés lors de travaux futurs, puisqu'ils peuvent aussi représenter un risque pour la santé humaine et l'environnement.

CONCLUSION

Les sites de traitement du bois de qualité industrielle et d'entreposage du bois traité posent une problématique pour la santé humaine et la préservation de la qualité de l'environnement puisque l'on y retrouve plusieurs composés toxiques et persistants (organiques et métaux), tels que le pentachlorophénol, l'arsenic, le cuivre et le chrome.

À notre connaissance, aucune étude ne s'était à ce jour penchée sur l'utilisation du persulfate de sodium activé par la chaleur pour la dégradation du PCP. Dans le but de documenter l'oxydation chimique du PCP par le persulfate de sodium activé par la chaleur dans des milieux aqueux et des suspensions de sols, deux objectifs principaux avaient été fixés, c'est-à-dire l'étude de la cinétique de dégradation du persulfate de sodium et l'étude de la cinétique d'oxydation du PCP en fonction de la température, d'éléments potentiellement constitutifs de la demande du sol en oxydant (ex. : carbonate de calcium) et des métaux typiques d'une contamination conjointe du sol par l'ACC (arsenic, cuivre et chrome).

Pour réaliser l'atteinte des précédents objectifs, des essais de dégradation du persulfate de sodium en milieux aqueux et en suspensions de sol ont été effectués en laboratoire dans un bain thermostatique, et ce, à différentes températures et en fonction d'amendements faits au sol (CaCO_3 et métaux). L'anion persulfate a été quantifié par spectrophotométrie. Ensuite, des essais d'oxydation de PCP ont été menés dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Les concentrations de PCP ont été mesurées par chromatographie en phase gazeuse.

Le persulfate de sodium activé par la chaleur a démontré un potentiel prometteur pour la dégradation du PCP en milieu aqueux et en suspension de sol, et ce, même en présence de carbonate insoluble et de métaux.

La température est le facteur ayant eu le plus d'impact sur la dégradation du persulfate de sodium puisque l'activation de cet oxydant, soit la dégradation du persulfate vers ses formes

ioniques et radicalaires responsables de l'oxydation ($S_2O_8^{2-}$, $\bullet SO_4^-$ et $\bullet OH$) a été très sensible à la chaleur. En effet, un accroissement de la température a induit une augmentation de la dégradation du persulfate, selon un modèle cinétique de pseudo-premier ordre, ce qui a entraîné l'acidification du milieu. De plus, l'accroissement de la température a aussi causé l'accélération de la vitesse de dégradation du persulfate, tant en MA qu'en SS. En MA comme en SS, la température adéquate d'activation du persulfate a été établie à 60°C, induisant respectivement 22 % et 31 % de dégradation de l'oxydant après 6 heures de réaction.

Les constituants naturels et anthropiques des sols, tels que les métaux, induisent une DSO. Par contre, lorsque la température d'activation était égale ou supérieure à 50°C, l'influence de la DSO sur la dégradation du persulfate de sodium a diminué et est devenue négligeable par rapport à celle induite par la température. L'énergie d'activation du persulfate en MA a été établie à 106 kJ/mole, alors qu'elle a diminué à 88 kJ/mole en SS. La présence de carbonate de calcium dans la SS a réduit et ralenti la dégradation du persulfate (20 % de dégradation après 6 heures de réaction) ainsi qu'augmenté l'énergie d'activation de l'oxydant à 117 kJ/mole en SS avec $CaCO_3$.

Par ailleurs, la présence de $CaCO_3$ et de métaux simultanément a eu peu d'effet additionnel à la DSO sur les pourcentages de dégradation du persulfate (35 % après six heures à 60°C). Ainsi, les effets du carbonate de calcium et des métaux sur la dégradation du persulfate ont été antagonistes l'un à l'autre. Par contre, les métaux ont contribué à abaisser l'énergie d'activation du persulfate à 57 kJ/mole en SS avec $CaCO_3$ et métaux.

L'oxydation du PCP par le persulfate de sodium activé à 60°C, tant en MA qu'en SS, s'est aussi effectuée selon un modèle cinétique de pseudo-premier ordre. En MA, 99 % du PCP a été oxydé après six heures de réaction, tandis qu'en SS, 86 % du PCP a été oxydé après 12 heures de réaction.

Le pH du système a constitué le facteur ayant eu le plus d'importance sur l'OC du PCP par le persulfate activé par la chaleur, puisque le pH a influencé la dégradation du persulfate et son activité oxydative (optimale entre 3 et 7) ainsi que la dissociation du PCP. Les pH supérieurs au pKa du PCP (4,75), permettant à davantage de pentachlorophénolate (PCP⁻) de se former, ont entraîné des pourcentages d'oxydation du PCP plus grands étant donné la plus grande réactivité du pentachlorophénolate avec l'oxydant. Par exemple, dans les SS contenant du CaCO₃ solide (pH variant entre 7,0 et 5,5), 96 % du PCP a été oxydé après 10 heures, tandis qu'en SS contenant des métaux (pH variant entre 2,3 et 1,8), 84 % du PCP a été oxydé après 12 heures.

En bref, cette étude a montré que :

- 1) l'utilisation du persulfate de sodium activé par la chaleur est un procédé efficace pour la dégradation du PCP, autant en milieu aqueux qu'en suspension de sol;
- 2) la DSO diminuant et ralentissant l'activité oxydative du persulfate, la présence de sol diminue et ralentit la dégradation du PCP;
- 3) les amendements faits au sol (CaCO₃ solide et métaux) ont un impact sur les paramètres cinétiques de dégradation (k_{obs} et $t_{1/2}$) du PCP;
- 4) le pH influence la dissociation et la réactivité du PCP ainsi que l'activité oxydative du persulfate.

Contribution scientifique et développement futur

Conséquemment, cette étude a montré que la température a un effet important sur la dégradation du persulfate de sodium, mais qu'il ne s'agit pas du seul paramètre physico-chimique qui doit être considéré lors de l'OC du PCP. En effet, le pH doit aussi être rigoureusement contrôlé, puisqu'il influence la dégradation du persulfate, le pouvoir oxydant du persulfate et la spéciation du PCP, laquelle a une influence directe sur les taux d'oxydation. Ainsi, cette étude a montré que la constitution du sol a un effet sur l'oxydation du PCP en influençant le pH. Le CaCO₃, permettant le maintien prolongé d'un pH supérieur

au pKa du PCP, permet la dissociation d'une portion plus grande du contaminant sous forme de PCP^- , et donc, augmente et accélère sa dégradation. Par contre, la présence de métaux favorise la forme non dissociée du PCP, en acidifiant le milieu sous la valeur du pKa, et donc, diminue et ralentit l'oxydation du PCP.

Ainsi, dans une optique de réhabilitation des sols contaminés, cette étude a montré que les sols doivent être rigoureusement caractérisés et que des essais de laboratoire doivent être effectués avant de procéder aux travaux de terrain afin de déterminer le comportement du persulfate et du contaminant d'intérêt, en l'occurrence le PCP. De plus, cette étude a mis en évidence que le contrôle du pH permet d'atteindre des taux d'oxydation plus élevés du PCP. Donc, l'ajout de CaCO_3 solide (ou de tout autre amendement permettant de tamponner les sols) pourrait permettre, dans une application pratique, de maintenir le PCP sous sa forme dissociée (PCP^-) et non adsorbée et de favoriser l'activité oxydative du persulfate, et ainsi, améliorer les rendements de décontamination des sols des sites de traitement du bois où l'on retrouve aussi des métaux provenant de l'utilisation d'ACC, par exemple. Par contre, une dissociation accrue du PCP causant sa désorption pourrait entraîner la contamination de l'eau souterraine puisque la mobilité du contaminant serait largement augmentée. Donc, un contrôle rigoureux et un suivi de l'évolution du panache de contamination s'imposerait sur le site en cours de réhabilitation.

Des pistes de recherche future ont été identifiées suite à cette étude, dont :

- 1) l'utilisation de sols ayant des propriétés physico-chimiques différentes afin de mieux isoler et comprendre l'influence de certains paramètres (carbonates, métaux, matière organique, contamination organique mixte, pH, etc.) sur la dégradation du persulfate et l'oxydation du PCP;
- 2) la détection de sous-produits de dégradation du PCP lors de l'oxydation;
- 3) l'étude de l'impact de l'OC sur la mobilisation des métaux dans les sols lors d'une contamination mixte.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ahmad, Mushtaque, Amy L. Teel et Richard J. Watts. 2010. « Persulfate activation by subsurface minerals ». *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 115, n° 1-4, p. 34-45.
- Anipsitakis, George P., et Dionysios D. Dionysiou. 2004. « Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants ». *Environmental Science & Technology*, vol. 38, n° 13, p. 3705-3712.
- Arcand, Yves, Jalal Hawari et Serge R. Guiot. 1995. « Solubility of pentachlorophenol in aqueous solutions: The pH effect ». *Water Research*, vol. 29, n° 1, p. 131-136.
- Benitez, F. Javier, Juan L. Acero, Francisco J. Real et Juan Garcia. 2003. « Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol ». *Chemosphere*, vol. 51, n° 8, p. 651-662.
- Bougie, Stéphanie. 2008. « Oxydation des isomeres de dichlorobenzene à l'aide du persulfate de sodium soumis a une activation thermique ». M.Ing., École de technologie supérieure (Canada), 111 p.
- Bougie, Stéphanie, et Jean-Sébastien Dubé. 2007. « Oxidation of the isomers of dichlorobenzene with the aid of thermally activated sodium persulfate ». *Journal of Environmental Engineering and Science*, vol. 6, n° 4, p. 397-407.
- Brown, Richard A. 2003. « In situ chemical oxidation: Performance, Practice and Pitfalls ». San Antonio, Texas: AFCEE Technology Transfer Workshop, 29 p.
- Carex Canada. 2009. « Agents cancérigènes: Pentachlorophénol ». Vancouver, Canada : Carex Canada, 4 p.
- CCME. 1999. « Conseil canadien des ministres de l'environnement - Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine - Pentachlorophénol ». Winnipeg, Canada, 7 p.
- CEAEQ. 2012. « Détermination du carbone organique total dans les solides : dosage par titrage (MA. 405 - C 1.1) ». Québec, Canada : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 9 p.
- CEAEQ. 2013. « Détermination des composés phénoliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique (MA. 400 - Phé 1.0) ». Québec, Canada : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 20 p.

- CEAEQ. 2014a. « Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon (MA. 200 - Mét. 1.2) ». Québec, Canada : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 36 p.
- CEAEQ. 2014b. « Détermination du pH : méthode électrométrique (MA. 100 - pH 1.1) ». Québec, Canada : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 11 p.
- Chen, Shyi-Tien, David K. Steven, Guyoung Kang et M. J. Hsieh. 2006. « Treating soil PCP at optimal conditions using heme and peroxide ». *Journal of Environmental Engineering*, vol. 132, n° 7, p. 704-708.
- Costanza, Jed, Gretell Otano, John Callaghan et Kurt D. Pennell. 2010. « PCE oxidation by sodium persulfate in the presence of solids ». *Environmental Science and Technology*, vol. 44, n° 24, p. 9445-9450.
- Crimi, Michelle L., et Jesse Taylor. 2007. « Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants ». *Soil and Sediment Contamination*, vol. 16, n° 1, p. 29-45.
- Cuypers, Chiel, Tim Grotenhuis, Klaas G. J. Nierop, Elena Maneiro Franco, Adrie de Jager et Wim Rulkens. 2002. « Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter ». *Chemosphere*, vol. 48, n° 9, p. 919-931.
- Cuypers, Hiel, Tim Grotenhuis, Jan Joziassse et Wim Rulkens. 2000. « Rapid persulfate oxidation predicts PAH bioavailability in soils and sediments ». *Environmental Science and Technology*, vol. 34, n° 10, p. 2057-2063.
- Engwall, Margaret A., Joseph J. Pignatello et Domenico Grasso. 1999. « Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction ». *Water Research*, vol. 33, n° 5, p. 1151-1158.
- Environmental Protection Agency. 1997. « Treatment Technology Performance and Cost Data for Remediation of Wood Preserving Sites ». Cincinnati, Ohio, 172 p.
- Environmental Protection Agency. 2012. « Technical factsheet on: Pentachlorophenol ». Washington D.C., United States, 4 p.
- Environnement Canada. 1999. « Recommandations pour la conception et l'exploitation d'installations de préservation du bois - Document de recommandations techniques ». Canada, 239 p.
- Fukushima, Masami, Akira Sawada, Mikio Kawasaki et Kenji Tatsumi. 2003. « Removal of pentachlorophenol from contaminated soil by catalytic oxidation with iron(III)-

- porphyrin complexes and potassium monopersulfate ». *Toxicological and Environmental Chemistry*, vol. 85, n° 1-3, p. 39-49.
- Hanna, K., Ch de Brauer et P. Germain. 2004. « Cyclodextrin-enhanced solubilization of pentachlorophenol in water ». *Journal of Environmental Management*, vol. 71, n° 1, p. 1-8.
- Haselow, John S., Robert L. Siegrist, Michelle Crimi et Tim Jarosch. 2003. « Estimating the Total Oxidant Demand for *In Situ* Chemical Oxidation Design ». *Remediation*, vol. 13, n° 4, p. 5-16.
- Hautaniemi, Marjaana, Juha Kallas, Rein Munter et Marina Trapido. 1998. « Modelling of chlorophenol treatment in aqueous solutions. 1. Ozonation and ozonation combined with UV radiation under acidic conditions ». *Ozone: Science and Engineering*, vol. 20, n° 4, p. 259-282.
- Hébert, Jocelyne, et Julie Bernard. 2013. « Bilan sur la gestion des terrains contaminés au 31 décembre 2010 ». Québec : Ministère du Développement durable, Environnement, Faune et Parcs - Gouvernement du Québec, 37 p.
- House, D. A. 1962. « Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate ». *Chemical Reviews*, vol. 62, n° 3, p. 185-203.
- Huang, Kun-Chang, Richard A. Couttenye et George E. Hoag. 2002. « Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) ». *Chemosphere*, vol. 49, n° 4, p. 413-420.
- Huang, Kun-Chang, Zhiqiang Zhao, George E. Hoag, Amine Dahmani et Philip A. Block. 2005. « Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation ». *Chemosphere*, vol. 61, n° 4, p. 551-560.
- Huling, Scott G., et Bruce E. Pivetz. 2006. « In-Situ Chemical Oxidation ». Cincinnati, Ohio: United States Environmental Protection Agency.
- ITRC. 2005. « Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation for Contaminated Soils and Groundwater ». Washington D.C.: The Interstate Technology & Regulatory Council 172 p.
- Johnson, Richard L., Paul G. Tratnyek et Reid O'Brien Johnson. 2008. « Persulfate persistence under thermal activation conditions ». *Environmental Science and Technology*, vol. 42, n° 24, p. 9350-9356.
- Kim, Ji-Yeun, et Seung-Hyeon Moon. 2000. « A kinetic study on oxidation of pentachlorophenol by ozone ». *Journal of the Air and Waste Management Association*, vol. 50, n° 4, p. 555-562.

- Kolthoff, I. M., et I. K. Miller. 1951. « The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium1 ». *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, n° 7, p. 3055-3059.
- Liang, Chen Ju, Clifford J. Bruell, Michael C. Marley et Kenneth L. Sperry. 2003. « Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries ». *Soil and Sediment Contamination*, vol. 12, n° 2, p. 207-228.
- Liang, Chenju, et Clifford J. Bruell. 2008. « Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: Experimental investigation of reaction orders ». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 9, p. 2912-2918.
- Liang, Chenju, Clifford J. Bruell, Michael C. Marley et Kenneth L. Sperry. 2004a. « Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple ». *Chemosphere*, vol. 55, n° 9, p. 1213-1223.
- Liang, Chenju, Clifford J. Bruell, Michael C. Marley et Kenneth L. Sperry. 2004b. « Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion ». *Chemosphere*, vol. 55, n° 9, p. 1225-1233.
- Liang, Chenju, I. Ling Lee, I. Yuang Hsu, Ching-Ping Liang et Yu-Ling Lin. 2008. « Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media ». *Chemosphere*, vol. 70, n° 3, p. 426-435.
- Liang, Chenju, Ya-Ting Lin et Wu-Hang Shih. 2009. « Treatment of trichloroethylene by adsorption and persulfate oxidation in batch studies ». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48, n° 18, p. 8373-8380.
- Liang, Chenju, Zih-Sin Wang et Clifford J. Bruell. 2007. « Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures ». *Chemosphere*, vol. 66, n° 1, p. 106-113.
- Liang, Chenju, Zih-Sin Wang et Nihar Mohanty. 2006. « Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20C ». *Science of the Total Environment*, vol. 370, n° 2-3, p. 271-277.
- Ministère de l'Environnement - Gouvernement du Québec. 2002. « Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés ».
< http://www.mddefp.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2.htm >. Consulté le 05 avril 2013.

- Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs - Gouvernement du Québec. 2011. « Lignes directrices relatives à la gestion du bois traité ». Québec, Canada, 28 p.
- Ministère du Développement durable, Environnement, Faune et Parcs - Gouvernement du Québec. 2013. « Répertoire des terrains contaminés ». < <http://www.mddefp.gouv.qc.ca/sol/terrains/terrains-contamines/recherche.asp> >. Consulté le 05 avril 2013.
- Mulligan, Catherine N., et Farzad Eftekhari. 2003. « Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil ». *Engineering Geology*, vol. 70, n° 3-4, p. 269-279.
- Nadim, Farhad, Kun-Chang Huang et Amine Dahmani. 2006. « Remediation of Soil and Ground Water Contaminated with PAH using Heat and Fe(II)-EDTA Catalyzed Persulfate Oxidation ». *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, vol. 6, n° 1, p. 227-232.
- Neta, P., V. Madhavan, Haya Zemel et Richard W. Fessenden. 1977. « Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds ». *Journal of the American Chemical Society*, vol. 99, n° 1, p. 163-164.
- Osgerby, Ian T. 2006. « ISCO Technology Overview: Do You Really Understand the Chemistry? ». In *Contaminated Soils, Sediments and Water*, sous la dir. de Calabrese, Edward J, Paul T KostECKI et James Dragun. Vol. 10, p. 287-308.
- Pera-Titus, Marc, Veronica Garcia-Molina, Miguel A. Banos, Jaime Gimenez et Santiago Esplugas. 2004. « Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review ». *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 47, n° 4, p. 219-256.
- Petri, Benjamin G., Richard J. Watts, Aikaterini Tsitonaki, Michelle Crimi, Neil R. Thomson et Amy L. Teel. 2011. « Fundamentals of ISCO Using Persulfate ». In *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. Vol. 3, p. 147-191.
- Peyton, Gary R. 1993. « The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers ». *Marine Chemistry*, vol. 41, n° 1-3, p. 91-103.
- Qing, Lan, Liu Hong, Li Fang-bai, Zeng Feng et Liu Cheng-shuai. 2011. « Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate systems ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, n° 3, p. 1209-16.
- Santé Canada. 2011. « Projet de décision de réévaluation PRVD2010-03 : Agents de préservation du bois de qualité industrielle - Créosote, pentachlorophénol, arséniate de cuivre chromaté et arséniate de cuivre et de zinc ammoniacal ». Ottawa, Canada : Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire - Santé Canada, 41 p.

- Siegrist, Robert L., Michelle Crimi et Richard A. Brown. 2011. « In Situ Chemical Oxidation: Technology Description and Status ». Vol. 3, p. 1-32.
- Sra, Kanwatej S., Jessica J. Whitney, Neil R. Thomson et Jim F. Barker. 2007. « Persulfate decomposition kinetics in the presence of aquifer materials ». In *22nd Annual International Conference on Contaminated Soils, Sediments and Water 2006, October 16, 2006 - October 19, 2006*. (Amherst, MA, United States) Vol. 12, p. 282-290. Coll. « Association for Environmental Health and Sciences - 22nd Annual International Conference on Contaminated Soils, Sediments and Water 2006 ».
- Suthersan, Suthan S. 1999. *Remediation Engineering: Design Concepts*. Coll. « Geraghty & Miller Environmental Sciences And Engineering Series ». Florida, United States: CRC Press LLC, 365 p.
- Teel, Amy L., Mushtaque Ahmad et Richard J. Watts. 2011. « Persulfate activation by naturally occurring trace minerals ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 196, p. 153-159.
- Tsitonaki, Aikaterini, Benjamin Petri, Michelle Crimi, Hans Mosbk, Robert L. Siegrist et Poul L. Bjerg. 2010. « In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 40, n° 1, p. 55-91.
- Usman, M., P. Faure, C. Ruby et K. Hanna. 2012. « Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils ». *Chemosphere*, vol. 87, n° 3, p. 234-240.
- Waldemer, Rachel H., Paul G. Tratnyek, Richard L. Johnson et James T. Nurmi. 2007. « Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and product ». *Environmental Science and Technology*, vol. 41, n° 3, p. 1010-1015.
- Wightman, Peter G., et Jeremy B. Fein. 1999. « Experimental study of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol solubilities in aqueous solutions: Derivation of a speciation-based chlorophenol solubility model ». *Applied Geochemistry*, vol. 14, n° 3, p. 319-331.
- Xue, Xiaofei, Khalil Hanna, Mustapha Abdelmoula et Nansheng Deng. 2009. « Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations ». *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 89, n° 3-4, p. 432-440.
- Yu, Tao, Wang Aijun, Wang Lijuan, Liu Guangmin et Qi Hong. 2012. « Rapid disposal of pentachlorophenol contaminated soils in a soil reactor ». *Advanced Materials Research*, vol. 518-523, p. 2695-2703.

Yu, Xiao-Ying, Zhen-Chuan Bao et John R. Barker. 2003. « Free Radical Reactions Involving $\text{Cl}\cdot$, $\text{Cl}_2\cdot^-$, and $\text{SO}_4\cdot^-$ in the 248 nm Photolysis of Aqueous Solutions Containing $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and Cl ». *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, n° 2, p. 295-308.

Zimbron, Julio A., et Kenneth F. Reardon. 2009. « Fenton's oxidation of pentachlorophenol ». *Water Research*, vol. 43, n° 7, p. 1831-1840.