Université du Québec

Mémoire présenté à l'Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau)

comme exigence partielle
de la
maîtrise ès Sciences de l'eau
par

Léon Marineau (ing. jr., B.Sc.A. Génie géologique)

INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE NATURELLE PROVENANT D'EAU SOUTERRAINE SUR L'ADSORPTION ET LA MOBILITÉ DU PENTACHLOROPHÉNOL DANS UN SOL SABLEUX

Décembre 1991

REMERCIEMENTS

Le succès dans la réalisation d'étude graduée demande du candidat à la fois une assiduité au travail avec un objectif précis et le support d'un institut qui appuie la progression de l'étudiant.

Je profite ainsi de l'occasion pour souligner cet appui exemplaire de la part de l'INRS-Eau. En tout premier lieu, je dois ma reconnaissance envers l'équipe de travail avec laquelle j'ai réalisé mon mémoire dont tout spécialement, mon directeur de recherche M. Jean-Pierre Villeneuve et mon co-directeur M. Pierre Lafrance pour leurs intérêts et leur conseils judicieux. Je tiens à souligner l'excellente relation et soutien de la part du personnel du laboratoire INRS-Eau, ainsi que le personnel auxiliaire des services d'informatique, de secrétariat et de bibliothèque.

RESUMÉ

La présence de matière organique dissoute dans l'eau peut affecter le devenir de contaminants hydrophobes. La complexation matière organique dissoute-contaminant affecte notamment le processus d'adsorption sur le sol. Plusieurs études ont démontré une augmentation de la mobilité du contaminant en présence de co-soluté organique naturel. L'effet de la complexation dans un contexte de transport de contaminant en aquifère a été peu évalué, par suite de la difficulté d'obtenir de la matière organique dissoute naturelle provenant du milieu souterrain (MODN).

L'étude actuelle a porté sur l'adsorption et le transport du pentachlorophénol (PCP) en laboratoire, avec et sans présence de MODN. La MODN a été concentrée à 15 mg L⁻¹ par ultrafiltration sans purification par traitement chimique. La fraction restante (<0.1 mg L⁻¹) a été considérée comme représentative d'une eau souterraine faiblement chargée en MODN.

Les essais de cinétique d'adsorption-désorption sol/eau du PCP ont montré un pseudo-équilibre en moins d'une heure. Les essais en cuvée réalisés à pH 5.4 et 6.1 ont montré une augmentation de l'adsorption du PCP de 29% et 40% (avec des valeurs de K_{cc} exprimées en mL g⁻¹ de 5300 et 6900, et de 1500 et 2100), respectivement en présence de MODN. Un troisième essai réalisé à pH 5.2, avec une gamme de concentration ajoutée en PCP plus faible, n'a pas montré d'influence significative de la MODN sur l'adsorption. Des essais du transport du PCP réalisés en colonne de sol à pH 6.2-6.5 (50 µg L⁻¹ en PCP) ont permis d'établir deux courbes de fuite complètes avec et sans MODN. Les récupérations de PCP en sortie de colonne ont été de 96% et 103%, suggérant une réversibilité complète de l'adsorption. Les résultats d'essai de transport en colonne montraient un effet significatif de la MODN, avec des facteurs retard pour le PCP (évaluation par bilan de masse) de 85 et 95, pour une augmentation de 9.3% des valeurs de K_{cc} passant de 2100 à 2250, respectivement pour les systèmes sans et avec MODN. Des difficultés de stabilisation de pH ont rendu difficile les interprétations sur l'effet de la MODN dans le cas des deux autres essais en colonnes réalisés à pH 5.2-5.5. Le pH avait ainsi un grand impact sur le processus d'adsorption du PCP (composé ionisable avec un pK₂ de 4.75).

L'ensemble des résultats a montré que l'adsorption du PCP n'était pas diminué en présence de MODN. Au contraire, certains essais ont montré une augmentation de l'adsorption. Cependant, dans des conditions de terrain, la mobilité du PCP ne devrait pas être significativement affectée en présence de matière organique dissoute car les concentrations en MODN sont généralement faibles, par exemple inférieures à 1 mg L-1 dans le voisinage de la zone saturée. Le pH demeure le paramètre clé dans la détermination de la mobilité du PCP dans les sols.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ	
TABLE DES MATIERES	iii
LISTES DES TABLEAUX	vi
LISTES DES FIGURES	vii
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION	1
1.1 EAU SOUTERRAINE: RESSOURCE HYDRIQUE VULNÉR	ABLE 2
1.2 TRANSPORT DE CONTAMINANT ORGANIQUE DE SYNT	HESE
ET EFFET DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE	.,2
1.3 PROBLÉMATIQUE	5
1.4 CHOIX DU CONTAMINANT - LE PENTACHLOROPHÉNO	L 6
CHAPITRE 2 - TRANSPORT DE CONTAMINANT ORGANIQUE	E DE
SYNTHESE DANS LE SOL	10
2.1 MODÉLISATION DU TRANSPORT	11
2.2 ADVECTION-DISPERSION	11
2.3 ADSORPTION	12
2.4 MODELE ANALYTIQUE SOLUTE	15
2.5 ESTIMATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE SOL/EAU	15
2.5.1 CORRÉLATION AVEC LE COEFFICIENT DE PARTAG	E
OCTANOL-EAU	16
2.5.2 CORRÉLATION AVEC LA SOLUBILITÉ	17
CHAPITRE 3 - ÉTUDE EN LABORATOIRE DU TRANSPORT I	U
PENTACHLOROPHÉNOL	
3.1 MATÉRIEL	
3.1.1 PENTACHLOROPHÉNOL	21
3.1.2 SOLET FALLSOUTERRAINE	21

TABLE DES MATIERES

(SUITE)

3.1.3 TECHNIQUE DE CONCENTRATION DE LA MATIERE	
ORGANIQUE DISSOUTE NATURELLE	21
3.1.4 CARACTÉRISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE	
DISSOUTE NATURELLE	22
3.2 MÉTHODES	22
3.2.1 ANALYSE DU 14C-PENTACHLOROPHÉNOL PAR COMPTA	.GE
A SCINTILLATION LIQUIDE	22
3.2.2 COMPLEXATION PENTACHLOROPHÉNOL - MATIERE	
ORGANIQUE DISSOUTE NATURELLE	23
3.2.3 DISSOCIATION ACIDE DU PENTACHLOROPHÉNOL	23
3.2.4 CINÉTIQUE D'ADSORPTION SUR LE SOL	24
3.2.5 ISOTHERMES D'ADSORPTION SUR LE SOL	24
3.2.6 ESSAIS DE TRANSPORT EN COLONNE DE SOL	26
CHAPITRE 4 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	30
4.1 CONCENTRATION ET CARACTÉRISATION DE LA MATIERI	Е
ORGANIQUE DISSOUTE NATURELLE	31
4.2 DISSOCIATION ACIDE DU PENTACHLOROPHÉNOL	32
4.3 CINÉTIQUE D'ADSORPTION SUR LE SOL	32
4.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION SUR LE SOL	35
4.4.1 APPLICATION ET INTERPRÉTATION DES MODELES DE	
L'ADSORPTION	35
4.4.2 INFLUENCE DU pH ET DE LA MODN	39
4.5 ESSAIS DE TRANSPORT EN COLONNE DE SOL	45
CHAPITRE 5 - DISCUSSION	52
5.1 LE ROLE DU pH	53
5.2 COMPARAISON ENTRE LES RÉSULTATS OBTENUS AVEC	
LES ESSAIS EN CUVÉE A L'ÉQUILIBRE ET CEUX	
OBTENUS EN COLONNE	53

TABLE DES MATIERES (SUITE)

5.3 COMPARAISON ENTRE LES VALEURS DE COEFFICIENT L	
PARTAGE CARBONE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE/EAU	-
ET CELLES PROVENANT DE LA LITTÉRATURE	55
5.4 INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE	
NATURELLE	55
CHAPITRE 6 - CONCLUSION	59
BIBLIOGRAPHIE	63
ANNEXES	
ANNEXE 1: CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'	'EAU
SOUTERRAINE	68
ANNEXE 2: DESCRIPTION DÉTAILLÉE DU MATÉRIEL ET DES	5
MÉTHODES UTILISÉES	70
ANNEXE 3: COURBES DE FUITE DU TRACEUR CHLORURE	80
ANNEXE 4: COMPTAGE DU 14C-PCP: COURBES DE CORRECTI	ON
POUR LE "QUENCH"	83
ANNEXE 5: RÉSULTATS DU COMPTAGE 14C-PCP	87
	01
ANNEXE 6: ISOTHERMES D'ADSORPTION ET ANALYSES	
STATISTIQUES DES RÉSIDUS	109

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1:	FONCTIONS DE RÉGRESSION DE LA LITTÉRATURE	,
	POUR ESTIMER LE K _{oc}	19
TABLEAU 2:	ESSAI A L'ÉQUILIBRE - LINÉARITÉ DES	
	ISOTHERMES D'ADSORPTION	36
TABLEAU 3:	ESSAI A L'ÉQUILIBRE - MODELES D'ISOTHERMES	
	D'ADSORPTION	38
TABLEAU 4:	EFFET DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE	
	NATURELLE - COMPARAISON DES VALEURS DE	
	Kd (PENTE) AVEC ET SANS MODN A PARTIR	
	DU MODELE LINÉAIRE AVEC ORDONNÉE A	
	L'ORIGINE NON NULLE	41
TABLEAU 5:	CARACTÉRISTIQUES DES ESSAIS DE	
	TRANSPORT EN COLONNE	46
TABLEAU 6:	COMPARAISON DES VALEURS DE K ET DES	
	FACTEURS RETARD (R) PROVENANT DES ESSAIS	
	EN CUVÉE ET EN COLONNE DE SOL	54
TABLEAU 7:	VALEURS DE K, ET DE K, PROVENANT DE LA	
	LITTÉRATURE POUR UN DOMAINE DE pH	
	DE 5 A 8 (SANS MODN)	56

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: DÉTERMINATION DU FACTEUR RETARD:
MÉTHODE DU NOMBRE DE VOLUME DE PORE 28
FIGURE 2: DÉTERMINATION DU FACTEUR RETARD:
MÉTHODE DU BILAN DE MASSE28
FIGURE 3: DISSOCIATION ACIDE DU PENTACHLOROPHÉNOL:
ABSORBANCE EN U.V. SELON LE pH33
FIGURE 4: CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION DU PCP A pH = 5.4 34
FIGURE 5: CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION DU PCP A pH = 6.3 34
FIGURE 6: ISOTHERMES A pH = 5.2
FIGURE 7: ISOTHERMES A pH = 5.4 ET 6.1 42
FIGURE 8: SOLUBILISATION DU CARBONE ORGANIQUE
SÉDIMENTAIRE (ESSAIS EN COLONNE)46
FIGURE 9: COURBE DE FUITE DU PENTACHLOROPHÉNOL
A pH = 5.2-5.5 SANS MODN
FIGURE 10: COURBE DE FUITE DU PENTACHLOROPHÉNOL
A pH = 5.2-5.5 AVEC MODN48
FIGURE 11: COURBE DE FUITE DU PENTACHLOROPHÉNOL
A pH = 6.2-6.5 SANS MODN50
FIGURE 12: COURBE DE FUITE DU PENTACHLOROPHÉNOL
A pH = 6.2-6.5 AVEC MODN 50

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

CHAPITRE 1-INTRODUCTION

1.1 EAU SOUTERRAINE: RESSOURCE HYDRIQUE VULNÉRABLE

L'eau souterraine constitue une réserve d'eau douce importante au Québec avec près de 20% de la population et 65% des municipalités qui s'y alimentent (MENVIQ, 1988). Avec la diminution croissante de la qualité de l'eau de surface, la ressource hydrique souterraine fait l'objet d'une exploitation sans cesse grandissante. L'eau souterraine est semi-protégée face aux activités agricoles, industrielles et municipales, et le risque d'une détérioration de la qualité est omniprésent. La contamination du sol et de l'eau est souvent dissimulée et inconnue jusqu'à ce qu'une utilisation de l'aquifère ou une résurgence de la nappe phréatique confirme la gravité de la situation. La décontamination est alors souvent difficile et coûteuse, voire impossible. Au Cananda, 80% de l'eau souterraine utilisée provient d'aquifère de surface (sable et gravier), où la vulnérabilité à la contamination est particulièrement élevée (Environnement Canada, 1985). La préservation de cette ressource est nécessaire et les efforts doivent être mis de l'avant afin d'assurer une gestion intégrée des activités pouvant affecter la qualité de l'eau souterraine.

L'utilisation intensive de produits organiques de synthèse associée au développement industriel et à la prolifération des déchets se reflète sur la qualité des milieux saturés situés près de la surface. Plusieurs contaminants sont présents à l'état de traces et certains composés de synthèse sont particulièrement toxiques. Le nombre de produits organiques augmente sans cesse et le comportement de ceux-ci à moyen et à long terme dans le milieu souterrain est souvent peu connu. Afin de mieux comprendre le devenir de contaminants potentiels en milieu saturé et non-saturé, il importe de bien définir les interactions avec le milieu et la migration des soluté dans l'eau souterraine.

1.2 TRANSPORT DE CONTAMINANT ORGANIQUE DE SYNTHESE ET EFFET DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE

Depuis une vingtaine d'années, le transport de contaminants organiques dans la zone saturée et non-saturée a fait l'objet de travaux de recherche. Les processus qui régissent le transport en milieu poreux sont de nature hydrogéologique, chimique et biologique, et sont constitués principalement de l'advection, la dispersion,

l'adsorption et la dégradation. Les deux premiers processus sont bien identifiés et relativement bien traduits à l'intérieur de modèles de transport (lorsque le milieu est homogène) mais l'adsorption et la dégradation le sont beaucoup moins. Leur complexité oblige à traduire sous forme simplifiée les mécanismes physico-chimiques réels de base. Le processus d'adsorption est souvent globalisé à l'intérieur d'un modèle simple et exprimé par un facteur retard qui représente la vitesse d'un composé par rapport à celle de l'eau. L'utilisation de ce facteur suppose que les réactions d'adsorption-désorption sont rapides par rapport à la vitesse d'écoulement, et que l'adsorption est parfaitement réversible. Plusieurs paramètres interviennent dans les réactions d'adsorption, tels: les conditions Eh et de pH, la force ionique, la température, le type de substrat, le degré de réversibilité du processus, la cinétique d'adsorption et la présence de ligand.

Récemment, la présence de la matière organique dissoute naturelle, comme co-soluté complexant, a été étudiée pour ses effets sur l'augmentation de la solubilité apparente à saturation et sur la diminution de l'adsorption sur le sol de contaminants hydrophobes. L'insecticide DDT a fait l'objet de plusieurs études, démontrant dans tous les cas une association DDT-matière organique dissoute (Wershaw et al., 1969; Poirier et al., 1972; Carter et Suffet, 1982). Bengtsson et al. (1987) ont montré une augmentation de 25% de la mobilité de l'hexachlorobenzène en présence de 500 mg L⁻¹ de "blue dextran" (polysaccharide). Hassett et Anderson (1982) ont montré que l'adsorption du cholestérol et du 2,2',5,5' tétrachorophényl sur des sédiments en suspension diminuait avec l'augmentation de la quantité de matière organique dissoute dans une eau de rivière et de rejet d'égout. Chiou et al. (1986) ont démontré que la solubilité apparente du p,p'-DDT, du 2,4,5,2',5'-PCB et du 2,4,4'-PCB était augmentée (mais non celles du trichloroéthylène et du lindane) en présence de substances humiques dissoutes obtenues de sol. Ces substances humiques ont montré plus d'effet que les substances fulviques extraites de sol et que les substances humiques et fulviques d'origine aquatique. Gauthier et al. (1987) ont montré que la nature des substances humiques était importante et que le caractère aromatique favorisait une plus grande complexation pour le pyrène, un hydrocarbure aromatique polycyclique. Spurlock et Biggar (1990) ont montré que la matière organique solubilisable provenant d'un sol n'avait pas d'effet notable sur la mobilité de la simazine, un herbicide du groupe des s-triazines. La littérature permet de dégager les principaux points suivants:

- Les substances humiques et fulviques dissoutes peuvent augmenter la mobilité des contaminants organiques hydrophobes. La matière organique dissoute peut complexer une fraction du contaminant hydrophobe qui est ensuite intimement associé à la macromolécule organique. Sous cette forme, le contaminant est habituellement entrainé avec la matière organique soluble et l'adsorption au sol du contaminant est d'autant plus diminuée que le degré de complexation est élevé.
- La grandeur de la complexation est inversement proportionnelle à la solubilité du contaminant.
- L'origine de la matière organique dissoute est importante: celle issue du sol serait plus réactive, du fait notamment de son aromaticité élevée.
- Les substances organiques naturelles de masses molaires élevées sont plus réactives. Les substances humiques influencent d'avantage la partition du contaminant que les substances fulviques. Le pouvoir complexant avec les contaminants hydrophobes est qualitativement associé à la faible polarité des substances humiques généralement manifestée par un faible rapport oxygène/carbone.
- La complexation est significative à partir d'un certain seuil d'hydrophobicité du contaminant, c'est-à-dire pour un coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) voisin de 10 000.

La plupart des études sur la complexation ont utilisé des macromolécules modèles ou des fractions types (fulviques, humiques) de sources commerciales (origine et technique d'extraction inconnues). Malcolm et MacCarthy (1986) ont mis en évidence que l'utilisation de substances commerciales dans ces études était non représentative des conditions naturelles. Certains travaux font mention de l'utilisation de matière organique dissoute provenant d'eau de surface. La majorité de ces études ont fractionné et concentré la matière organique dissoute en utilisant un traitement chimique (acido-basique) de précipitation (dissolution des fractions). Un des traitement les plus utilisé est celui proposé par Thurman et Malcolm (1981). Ce type de traitement peut affecter la qualité et la réactivité d'origine de la matière organique dissoute. L'étude de Enfield et al. (1989) est la seule étude répertoriée qui a utilisée de la matière organique dissoute naturelle provenant d'eau souterraine, sans fractionnement chimique (ultrafiltration avec cellule Amicon).

Cependant, aucun essai de transport de contaminant en colonne de sol n'avait été réalisé avec ces composés naturels. Des essais d'adsorption en cuvée avaient montré une forte association entre l'hexachlorobenzène et la matière organique dissoute provenant d'eau souterraine. La majorité des coefficients de partition sol-eau déterminés expérimentalement pour les contaminants et retrouvés dans la littérature proviennent par ailleurs d'essais d'adsorption en cuvée. Dans une perspective de l'étude du transport, la dynamique d'écoulement n'est pas respectée danc ce genre d'essai et les coefficients obtenus doivent être utilisés avec prudence. C'est ainsi que Jackson et al. (1984) ont démontré que les essais en colonne, quoique moins reproductibles que les essais en cuvée, étaient plus réalistes pour l'étude du transport en milieu poreux.

1.3 PROBLÉMATIQUE

La complexation entre la Matière Organique Dissoute Naturelle provenant d'eau souterraine (MODN) et certains contaminants organiques hydrophobes peut modifier l'adsorption de ces derniers sur la matrice du sol. Avec une toxicité généralement élevée, une augmentation de la mobilité dans le milieu souterrain rend ces contaminants des plus prioritaires dans une perspective de préservation ou d'exploitation d'eau d'aquifère. La caractérisation de la migration et des facteurs influents dans le milieu poreux est essentielle afin de préciser le comportement des contaminants et, éventuellement, d'améliorer la qualité prédictive des modèles de transport.

Aucune étude répertoriée n'a étudié l'effet de la MODN provenant d'eau souterraine sur le transport de contaminant organique de synthèse en colonne de sol.

La limite effective de solubilité à partir de laquelle un contaminant pourrait être significativement complexé avec la matière organique dissoute naturelle, et donc subir une modification de son adsorption, n'est pas clairement définie. Certains auteurs (Carter et Suffet, 1982; Lafrance et al., 1990) ont proposé un seuil minimum d'hydrophobicité correspondant à un coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) d'environ 10 000. Mais ce critère est à titre indicatif car à la fois le type de contaminant et la nature de la matière organique dissoute jouent un rôle important.

Actuellement, l'effet de la MODN sur le transport de contaminant en colonne de sol n'a pas été étudié faute de disponibilité et des faibles concentrations

existantes dans le milieu souterrain. Les résultats de la littérature obtenus avec des matériaux non-représentatifs du milieu souterrain sont difficilement transposables pour étudier le risque de contamination des aquifères. La caractérisation du transport en conditions représentatives du milieu souterrain doit être réalisée afin de quantifier l'effet de la MODN sur la vulnérabilité des nappes d'eau à la contamination par des composés hydrophobes.

L'étude actuelle porte sur l'adsorption et le transport d'un contaminant hydrophobe cible. Le système sol-eau provient d'un site naturel constitué d'un aquifère à nappe libre près de la surface. L'eau souterraine est traitée en laboratoire à l'aide d'une membrane d'ultrafiltration montée sur un système d'osmose inverse permettant une concentration physique de la MODN. La réalisation d'essai de transport du contaminant en colonne de sol avec et sans MODN permettra de déterminer l'influence de celle-ci sur le processus d'adsorption. Des essais d'adsorption sur le sol menés en cuvée (cinétique et adsorption à l'équilibre) complèteront l'étude de la partition sol-eau du contaminant. Les résultats de l'étude du transport du contaminant en colonne de sol seront traités à l'aide de la solution analytique d'Ogata et Banks (1961) pour l'équation uni-dimensionnelle du transport en milieu poreux saturé en eau. Les résultats de l'étude en cuvée pour l'adsorption à l'équilibre du contaminant seront confrontés à quatres modèles empiriques d'isotherme.

1.4 CHOIX DU CONTAMINANT - LE PENTACHLOROPHÉNOL

Les produits de synthèse les plus susceptibles d'être affectés par la complexation avec la MODN sont ceux montrant une forte hydrophobicité, comme la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), certains pesticides et certains composés organo-chlorés. Ces produits sont considérés comme toxiques à faible concentration (de l'ordre du μ g L⁻¹), ce qui les rend des plus prioritaires dans une perpective de protection de la qualité de l'eau. L'intérêt de l'étude actuelle est également d'étudier un produit dont l'hydrophobicité est voisine de celle minimale requise pour obtenir une complexation significative avec la MODN. En effet, les autres composés étudiés dans la littérature ne fournissent pas d'information, du fait de leur hydrophobicité très élevée (HAP, BPC...), sur le niveau de solubilité d'un composé à partir duquel on pourrait anticiper une

influence de la MODN sur le transport dans l'eau souterraine. Ce niveau de solubilité est actuellement, d'un point de vue expérimental, inconnu. Nous choississons ainsi un composé plus soluble (moins hydrophobe) que ceux étudiés dans la littérature. Le choix du produit a reposé essentiellement sur la valeur du coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) et sur une problématique existante reliée à une utilisation intensive du produit.

L'étude actuelle porte sur la migration du pentachlorophénol (PCP). Le produit est principalement utilisé pour la préservation du bois. Par exemple, Hydro-Québec possède 1.8 x 10⁶ poteaux en bois contenant au total près de 10⁴ tonnes de PCP incrusté. Au Canada, il existe plusieurs usines de traitement du bois et des aires d'entreposage de poteaux qui présentent des risques potentiels élevés de contamination, suite à l'égouttement des pièces traitées sur le sol et la disposition des eaux de traitement et des boues de résidus. Le badigeonnage de bois de construction constitue d'autre part une source de contamination de type diffuse pour le PCP.

Ce pesticide, de la famille des organo-chlorés, possède des caractéristiques physico-chimiques qui permettent de supposer que l'adsorption sur le sol peut être affecté en présence de MODN. Il s'agit d'un acide faible avec un pK_a de 4.75. Ce caractère acide confère au produit une adsorption très variable en fonction du pH. Avec une valeur de log(K_{ow}) variant entre 3.3 et 4.4 dans une gamme de pH de 5 à 7, le PCP constitue un produit montrant une hydrophobicité près du seuil minimal requis pour obtenir un effet de la MODN sur l'adsorption, tel qu'identifié notamment à l'aide de la modélisation (Lafrance et al., 1990). La persistance du PCP dans le sol varie de quelques jours, en général, à plusieurs années, selon les conditions du milieu (U.S. Department of Commerce, 1987). Il existe quelques études en laboratoire sur l'adsorption du PCP.

Kaiser et Valdmanis (1982) ont déterminé que le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) variait de façon non-linéaire sur plus de 3 ordres de grandeur en fonction du pH du milieu. En milieu acide (pH < 3), la forme prédominante était l'espèce non-dissociée et la valeur du $\log(K_{ow})$ était de 4.6 - 4.8. A mesure que le pH augmente, l'hydrophobicité du PCP diminuait par suite de la dissociation acide et atteignait un minimum pour un pH = 10.5, avec une valeur du $\log(K_{ow})$ de 1.3.

Westall et al. (1985), Schellenberg et al. (1984) ainsi que Lee et al. (1990) ont étudié l'effet du pH et de la force ionique sur la partition du PCP dans différents

systèmes. Les trois études montraient des résultats similaires. Les isothermes d'adsorption étaient linéaires pour les domaines de concentrations utilisés en PCP. La partition du PCP était particulièrement affectée par la force ionique pour des valeurs de pH supérieures à 7. Une revue des données de littérature sur le coefficient de partage carbone organique sédimentaire/eau (K_{oc}), en fonction du pH des systèmes eau-sol, met en évidence, une participation non-négligeable de l'adsorption de la forme ionisée à partir de pH=7. Dans ces conditions, un processus d'adsorption comprenant la complexation de la forme anionique (pentachlorophénate) à un cation, suivie d'une adsorption de type hydrophobe, a été proposé comme mécanisme de partition le plus probable. A pH < 6, la force ionique jouait un rôle secondaire car l'adsorption était principalement due à l'hydrophobicité élevée de la fraction non-dissociée du PCP. En milieu acide, la valeur de K_{oc} pouvait être prédite à partir du coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}), du pourcentage de carbone organique sédimentaire du sol (% C_{org}) et du pourcentage de la forme non-dissociée du PCP. L'adsorption du PCP sur un oxyde d'alumine activé (γ-Al₂O₃) était pratiquement nulle, suggérant que l'adsorption était dominée par le seul contenu en carbone organique sédimentaire. Schellenberg et al. (1984) ont déterminé que l'adsorption du PCP variait de façon non-linéaire en fonction du contenu en carbone organique sédimentaire de différentes sources. Cette observation faisait ressortir la complexité du processus d'adsorption des chlorophénols, due notamment à la nature de la matière organique sédimentaire.

Chen Hsin (1988) étudia la biodégradation et l'adsorption du PCP sur un sol sableux. Les résultats des essais de l'adsorption à l'équilibre étaient bien représentés par des isothermes de type Freundlich. Le processus de désorption était plus lent que celui de l'adsorption, avec jusqu'à 90% de PCP adsorbé de façon irréversible après 40 heures de lessivage. Des résultats similaires avaient été obtenus par Isaacson et Frink (1984) avec d'autres chlorophénols.

Patterson et Liebscher (1987) ont effectué une étude en colonne de sol en utilisant une eau souterraine et le matériau d'un aquifère affecté par un déversement de pentachlorophénol-pentachlorophénate. Le facteur retard évalué à partir d'essai de transport en colonne de sol était concordant avec celui observée sur le terrain, montrant ainsi la représentativité de l'essai.

De toute évidence, le PCP montre un intérêt particulier car la forme dissociée présente une adsorption importante bien que le mécanisme de rétention ne soit pas

encore clairement étudiée. A priori, les forme anioniques de composés organiques s'adsorbent peu et des mécanismes de complexation sont probablement responsables de l'adsorption de l'ion pentachlorophénate. Faisant partie de la classe des produits hydrophobes ionisables, le comportement du PCP est susceptible d'être affecté par des paramètres comme le pH, la force ionique et la qualité de la matière organique sédimentaire. Une étude de l'effet de la MODN sur le transport du PCP dans le sol nécessite la réalisation d'essais représentatifs des conditions de terrain, tout en conservant les autres paramètres influents à des valeurs constantes.

CHAPITRE 2 - TRANSPORT DE COMPOSÉ ORGANIQUE DE SYNTHESE DANS LE SOL

CHAPITRE 2 - TRANSPORT DE COMPOSÉ ORGANIQUE DE SYNTHESE DANS LE SOL

2.1 MODÉLISATION DU TRANSPORT

La modélisation du transport de contaminant en milieu saturé et non-saturé en eau repose sur les processus dominants qui doivent être pris en considération pour un système particulier. La résolution des équations (analytique ou numérique) est également un facteur à considérer. Le transport est décrit par une équation différentielle qui peut exiger une résolution complexe lorsque le milieu considéré n'est pas homogène. Dans les cas simples, une solution analytique est souvent acceptable. Lorsque certaines hypothèses simplificatrices nécessaires à la résolution analytique biaisent de façon appréciable les résultats, l'approche numérique devient la meilleure option apte à représenter une situation plus complexe (hétérogénéité du milieu, prise en compte de processus supplémentaires).

2.2 ADVECTION-DISPERSION

La migration d'un soluté en une dimension dans un milieu poreux, saturé, homogène, isotrope et à charge constante est décrit par l'équation différentielle d'advection-dispersion:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{V\partial C}{\partial x} \tag{1}$$

C: concentration du contaminant en phase aqueuse (M L-3)

D: coefficient de dispersion ($L^2 T^1$); = $D_H + D_M$

- D_H : coefficient de dispersion hydrodynamique ($L^2 T^{-1}$) = αV où α = coefficient de dispersivité (L)

- D_M: diffusion moléculaire (L² T⁻¹)

V: vitesse de pore (L T¹)

Cette équation décrit la migration d'un composé dit conservatif (traceur parfait). La grande majorité des composés interagissent à divers degrés avec le matériau de l'aquifère. La migration des solutés est en réalité retardée par rapport à la vitesse moyenne de l'eau. Les interactions sont d'ordre physiques, chimiques et biologiques. L'adsorption et la dégradation sont responsables de la diminution de la migration des contaminants dans le milieu souterrain. Ces processus sont très actifs

pour les produits organiques de synthèse et contribuent à la diminution des concentrations dissoutes et des vitesses de transport. Ces deux processus sont couramment représentés par une constante d'une part, de partition sol-eau (adsorption réversible linéaire), et d'autre part, de dégradation (désintégration nucléaire, dégradation physico-chimique ou biologique). Dans cette étude, seul le processus d'adsorption sera étudié.

2.3 ADSORPTION

L'adsorption est le principal facteur abiotique responsable du retard dans le transport de soluté. Le processus peut être de nature physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), mais la distinction est souvent peu aisée et la référence au type d'interaction chimique de base (description mécanistique des types de liaisons) est souvent oubliée au profit d'une approche globale sur l'effet résultant (représentation schématique de l'adsorption). Ceci explique en outre l'utilisation courante de modèles empiriques comme celui de Freundlich pour décrire les isothermes d'adsorption. Plusieurs modèles à représentation schématique tiennent compte de différents sites d'adsorption, de différentes espèces adsorbées et d'une cinétique de réaction. Cependant, la vérification expérimentale des mécanismes est difficile, voire impossible.

Il y a deux aspects importants qui caractérisent l'adsorption; le caractère réversible et les conditions d'équilibre. Si la réaction est irréversible, le produit est chimiquement lié au sol et est alors considéré comme ne faisant plus partie du système dynamique d'écoulement. Ce comportement est considéré comme une perte (extraction irréversible de la phase mobile). Si le processus est réversible, le cas le plus simple couramment utilisé est une réaction schématisée comme suit:

$$C \xrightarrow{k1} > S \tag{2}$$

C: concentration en solution (M L-3)

S: concentration adsorbée (M M⁻¹)

k₁: constante de vitesse d'adsorption (T⁻¹)

k₁: constante de vitesse de désorption (T⁻¹)

Le taux de changement de la concentration adsorbée ($\partial S/\partial t$) est défini par:

$$\frac{\partial S}{\partial t}$$
 = taux d'adsorption - taux de désorption

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\theta}{\rho} k_1 C^N - k_{-1} S \tag{3}$$

ρ: densité apparente sèche du sol (M L⁻³)

θ: porosité efficace (L³ L⁻³)

N: constante de linéarité

Le facteur (θ/ρ) doit être ajouté au terme k_1C^N de façon à obtenir une équation dont les unités de chaque terme sont concordantes et correspondent à la phase solide immobile, soit à la masse de contaminant par unité de masse solide $(M\ M^{-1})$. N est un paramètre d'ajustement pour tenir compte de la non-linéarité entre les concentrations dissoutes à l'équilibre et les concentrations adsorbées sur la matrice du sol.

L'équation 3 peut être transformée de façon à représenter la phase mobile (M L-3):

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = k_1 C^N - \frac{\rho}{\theta} k_{-1} S \tag{4}$$

Si les vitesses des réactions d'adsorption/désorption sont relativement rapides par rapport à la vitesse d'écoulement de l'eau, le processus est dans un état d'équilibre qui peut être décrit de la façon suivante:

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = 0$$

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 = k_1 C^N - \frac{\rho}{\theta} k_{-1} S$$
 (5)

De l'équation (5), on tire que:

$$S = \frac{\theta}{\rho} \frac{k_1}{k_{-1}} C^N = KC^N$$
 (6)

$$\frac{\partial S}{\partial C} = NKC^{N-1} \tag{7}$$

A partir des équations (7) et (5):

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\rho}{\theta} NKC^{N-1} \frac{\partial C}{\partial t}$$
 (8)

En combinant le terme d'adsorption (équation 8) à ceux de l'advectiondispersion (équation 1), on obtient l'équation de transport suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x} - \frac{\rho}{\theta} NKC^{N-1} \frac{\partial C}{\partial t}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} NKC^{N-1} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \left(1 + \frac{\rho}{\theta} NKC^{N-1} \right) = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{V\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{\nabla^{2}C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{\nabla^{2}C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{\nabla^{2}C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{D\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{\nabla^{2}C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{\partial^{2}C}{\partial x^{2}} - \frac{\partial^{2}C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{\partial^{2}C}{\partial x} - \frac{\partial^{2}C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{\partial^{2}C}{\partial x} - \frac{\partial^{2}C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \mathbf{R} = \frac{\partial^{2}C}{\partial x} - \frac{\partial^{2}C}{\partial x}$$

Si le temps de contact contaminant-sol est insuffisant $(\partial S/\partial t$ est non-nul), l'adsorption n'est pas à l'équilibre et le système est contrôlé par une cinétique lente de réaction. Dans un pareil cas, il faut considérer les constantes élémentaires de vitesse de réaction k_1 et k_1 . D'autre part, si plus d'une phase ou plus d'un type de site d'adsorption est en jeu, le processus d'adsorption devra être modélisé pour chacune de ces composantes. Il existe plusieurs modèles de complexité variable dans la littérature, et le choix du modèle repose essentiellement sur la détermination des processus d'adsorption effectifs. Il peut être difficile à priori de déterminer ces mécanismes d'adsorption et le modèle est alors confronté aux mesures expérimentales. Les hypothèses du modèle seront considérées comme valides si l'efficacité de prédiction de celui-ci est satisfaisante (capacité de reproduire les résultats expérimentaux).

2.4 MODELE ANALYTIQUE SOLUTE

Dans le cadre de l'étude actuelle, le modèle **SOLUTE** (Beljin, 1985) a été utilisé afin d'interpréter les résultats des courbes de fuite obtenues avec les essais de transport en colonne de sol. Le transport du PCP dans les colonnes de sol saturé en eau peut être assimilé à un écoulement unidimensionel semi-infini dans un milieu homogène à charge constante. L'adsorption est considérée dans ce modèle comme réversible, à l'équilibre et linéaire, et caractérisée par le coefficient de partage sol/eau (K_d) décrit au paragraphe suivant. La solution analytique a été développée par Ogata et Banks (1961). A partir de l'équation du transport, le coefficient de dispersivité (α) et le facteur retard (R) ont été déterminés à l'aide de la technique d'optimisation dite des gradients réduits généralisés. Cette technique utilise, comme fonction objective, les moindres carrés. Après avoir obtenu par optimisation les deux paramètres précédents pour chacun des essais de transport en colonne de sol, chaque courbe de fuite expérimentale pouvait ainsi être reproduite par le modèle **SOLUTE**.

2.5 ESTIMATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE SOL/EAU

Le coefficient de partage sol/eau (K_d) est défini comme étant le rapport à l'équilibre, de la quantité de contaminant adsorbé (par gramme de sol) sur la concentration dissoute dans l'eau (par millilitre). Cette valeur exprime la tendance que possède un contaminant organique à s'adsorber sur la matrice du sol. La partition entre les phases liquide et solide est souvent exprimée en fonction de la fraction du sol la plus réactive pour l'adsorption. Pour les produits organiques hydrophobes, la littérature a montré que l'adsorption se limite à la fraction organique sédimentaire. On utilise alors le coefficient de partage carbone organique/eau, K_{oc} . Les deux coefficients de partage, K_d et K_{oc} sont reliés par la relation suivante:

 $K_d = K_{oc} \times f_{oc}$, où f_{oc} représente le contenu (fraction) du sol en carbone organique sédimentaire.

La valeur de K_{oc} pour un contaminant peut être corrélée avec la solubilité ou avec le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) de contaminant. Plusieurs régressions utilisant diverses familles de contaminants ont montré des relations étroites entre K_{oc} (ou K_{d}) et ces caractéristiques physico-chimiques. Ces corrélations

sont très utiles car elles permettent d'évaluer rapidement la valeur de la partition sol/eau pour un composé donné. La valeur de K_{oc} (ou de K_{d}), calculée, par exemple à partir d'une fonction de régression, sera représentative du processus d'adsorption si les hypothèses suivantes sont respectées (Cheng, 1990):

- L'adsorption est limitée à la composante organique du sol. Karickhoff (1984) a montré que cette hypothèse était valable pour les contaminants hydrophobes en présence d'un sol où le rapport: contenu en argile/contenu en carbone organique sédimentaire, était inférieur à 30. Pour des rapports plus élevés, la contribution de la fraction minérale (adsorption sur les argiles) était non-négligeable.
- Le carbone organique du sol présente un comportement adsorbant constant.
- Le processus d'adsorption est réversible et à l'équilibre.
- L'isotherme d'adsorption est linéaire et indépendant de la concentration en phase dissoute.

Quelques relations ont été développées sur la base du contenu en matière organique du sol (K_{om}). Cette constituante du sol est hétérogène avec un contenu en carbone organique variable, mais la relation $K_{oc} = 1.724 \ K_{om}$ est habituellement acceptée et une série de régressions pour l'estimation de K_{oc} et de K_{d} est présentée au tableau 1 (Lyman et al., 1982; Cheng, 1990). Le choix de la régression à utiliser pour un contaminant particulier repose en partie sur l'identité de la famille de composés qui a été utilisée pour établir la régression. Les régressions ont été développées avant tout pour les composés hydrophobes neutres.

Pour les contaminants ionisables ou polarisables, les relations entre d'une part K_{ow} ou la solubilité (S) et d'autre part K_{oc} peuvent être différentes. Par ailleurs, l'emploi des paramètres K_{ow} ou la solubilité pour estimer l'adsorption des contaminants hydrophobes peut être délicate. Les valeurs varient d'une étude à l'autre, en particulier dans le cas de la solubilité où la méthodologie utilisée peut influencer les résultats.

2.5.1 CORRÉLATION AVEC LE COEFFICIENT DE PARTAGE OCTANOL/EAU

Une des corrélations les plus utilisée pour évaluer K_{oc} (et donc K_{d}) est celle qui prend en compte le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) . La valeur de K_{ow}

est connue pour la plupart des produits. La régression est du type log-log, de la forme suivante:

 $\log(K_{oc})$ = a $\log(K_{ow})$ ± b, où a et b sont deux paramètres d'ajustement.

Le PCP est un contaminant hydrophobe ionisable ($pK_a = 4.75$) pour lequel la valeur de K_{ow} varie de plus de 3 ordres de grandeur en fonction du pH. En utilisant d'une part les valeurs de K_{ow} de 3200 et de 10 000 correspondant aux valeurs de pH de 5.3 et 6.3 (Kaiser et Valdmanis, 1982), et d'autre part les fonctions de régression utilisant K_{ow} (tableau 1), on obtient deux domaines de valeurs estimées pour log(K_{oc}) respectivement de 3.08 à 3.94 et de 2.63 à 3.42. L'utilisation de toutes ces régressions pour estimer K_{oc} peut être difficile (grande diversité de familles de produits) et est imprécise dans le cas du PCP. Schellenberg et al. (1984) ont noté que le 2,3,4,6-TeCP et le PCP ne montraient pas une bonne corrélation dans les conditions expérimentales utilisées: les trois fonctions de régression présentées au tableau 1 traduisaient bien le comportement d'autres membres de la famille des chlorophénols (produits avec un pK, plus élevé que celui du PCP). Cependant, les paramètres a et b de la fonction de régression étaient différents selon le contenu en carbone organique sédimentaire de sol, contenu variable pour des sols d'origine différente. En appliquant ces fonctions de régression pour le PCP, on obtient des domaines de log(K_{oc}) de 3.18 à 3.39 et de 2.69 à 2.99 pour des valeurs de pH compris entre 5.3 et 6.3 (gamme de pH utilisée dans nos études expérimentales). La nature de la matière organique sédimentaire semblait influencer l'adsorption et les auteurs ont proposé que la famille des cholophénols avaient probablement des interactions spécifiques avec l'adsorbant.

2.5.2 CORRÉLATION AVEC LA SOLUBILITÉ

La solubilité d'un contaminant peut être utilisée pour estimer le coefficient de partage carbone organique sédimentaire/eau (K_{oc}) . La relation est également du type log-log, de la forme suivante:

 $log(K_{oc}) = a log(S) \pm b$, où a et b sont deux paramètres d'ajustement.

Plusieurs fonctions de régression ont été établies de la même manière que celles utilisant K_{ow} . Généralement, la valeur de K_{oc} pour les composés hydrophobes

non-ionisables est bien évaluée à partir de la solubilité. La solubilité du PCP varie en fonction du pH, une élévation de celui-ci augmente l'ionisation et rend le composé plus hydrophile. Fabre et al. (1990) ont établi la courbe de solubilité du PCP en fonction du pH. Pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 8, la solubilité du PCP à 20 °C passe de près de 2 mg L-1 à 34 mg L-1. La température affecte également la solubilité. La mesure de la solubilité des produits hydrophobes est délicate et le résultat est influencé par la méthode utilisée (Lyman et al., 1982). Plusieurs études sur la solubilité du PCP et retrouvées dans la littérature omettent de mentionner le pH correspondant. Les principales régressions sont regroupées au tableau 1. Aucune corrélation n'a été établie à partir de la famille des chlorophénols. En utilisant des valeurs de solubilité de 7.5 mg L-1 et de 15 mg L-1 pour des valeurs de pH de 5.3 et de 6.3 (gamme de pH utilisée dans nos études expérimentales), on obtient des domaines de log(K_{oc}) calculés à partir de fonctions appropriées du tableau 1 de 2.35 à 3.68 et de 2.13 à 3.47.

Le PCP est un contaminant cible montrant un intérêt particulier pour l'étude d'un contaminant hydrophobe ionisable. Une partie importante de cette étude a été réalisée en laboratoire de façon à quantifier, expérimentalement, l'effet de la MODN sur l'adsorption et la mobilité du PCP dans le sol. Le détail du matériel et des méthodes utilisés font l'objet du prochain chapitre.

	CONTAMINANTS	NOMBRE		DOMAINE	
RÉGRESSION	UTILISÉS	OBSERV.		DE Koc	SOURCE *
Log(Koc) = 0.544log(Kow) + 1.377	PLUSIEURS PRODUITS DONT	45	0.74	30 - 380 000	Kenaga et al. 1980
	LA PLUPART DES PESTICIDES				
Log(Koc) = 0.937log(Kow) - 0.006	MONO ET POLYAROMATIQUES,	19	0.95	100 - 1000000	Karickhoff et al. 1979
Log(Koc) = 1.00log(Kow) - 0.21	ET PESTICIDES MONO ET POLYAROMATIQUES,	10	1	100 1000000	Karickhoff et al. 1979
Log(Roc) = 1.00log(Row) = 0.21	+ 2 CHLORÉS	10	•	100 100000	Rancalon et al. 1979
Log(Koc) = 1.029log(Kow) - 0.18	PLUSIEURS INSECTICES,	13	0.91	2 - 250000	Rao et al. 1980
	HERBICIDES ET FONGICIDES				
Log(Koc) = 0.904log(Kow) - 0.539	HAP ET	12	0.989	10 - 100000	Chiou et al. 1983
	HYDROCARBURES CHLORÉS				
Log(Koc) = 1.0log(Kow) - 0.317	HAP ET AUTRES, AMINES AROMATIQUES	23	0.98	10 - 1000000	Hasset et al. 1980
T (/) - 0 701 (/) - 0 40	HYDROCARBURES CHLORÉS	13	0.05	100 - 10000	Schwarzenbach et al. 1981
Log(Koc) = 0.72log(Kow) + 0.49	BENZENES MÉTHYLÉS CARBAMATES	13	0.95	100 - 10000	Schwarzenbach et al. 1981
Log(Koc) = -0.54log(S) + 0.44	MONO ET POLYAROMATIQUES,	10	0.94	80 - 100000	Karickhoff et al. 1979
S en mole/L	+ 2 CHLORÉS				
Log(Koc) = -0.55log(S) + 3.64	PLUSIEURS PRODUITS	106	0.71	1 - 1000000	Kenega et al. 1980
S en mg/L	PLUPART DES PESTICIDES				
Log(Koc) = -0.557log(S) + 4.277	HYDROCARBURES CHLORÉS	15	0.99	30 - 380000	Chiou et al. 1979
S en µmole/L			0.00	40.0000	**
Log(Koc) = -0.68log(S) + 4.273 S en $\mu g/mL$	HAP ET AUTRES, AMINE AROMATIQUES HYDROCARBURES CHLORÉS	23	0.93	10 - 1000000	Hasset et al. 1980
Log(Koc) = -0.83log(S)	HYDROCARBURES CHLORES+HAP	47	0.93	10 - 100000	Karickhoff et al. 1984
-0.01(mp-25) - 0.93	+ VARIÉTÉ DE PESTICIDES		0.25	10 100000	Turionion of an 1707
Log(Koc) = -0.72Log(S)	HAP ET HYDROCARBURES CHLORÉS	12	0.996	10 - 100000	Chiou et al. 1983
-0.0073(mp-25) + 0.24			5 G		
Log(Kd) = 0.72Log(Kow) - 1.63	GROUPE DES CHLOROPHÉNOLS	6	0.98	1400 - 75 000	Schellenberg et al. 1984
Log(Rd) = 0.72Log(Row) = 1.03	PCP NON-INCLUS (sol avec 0.8% C)	U	0.76	1400 - 73 000	Schenenberg et al. 1964
Log(Kd) = 0.81Log(Kow) - 1.44	GROUPE DES CHLOROPHÉNOLS	6	0.99	1400 - 75 000	Schellenberg et al. 1984
	PCP NON-INCLUS (sol avec 2.6% C)				
Log(Kd) = 0.98Log(Kow) - 1.77	GROUPE DES CHLOROPHÉNOLS	6	0.99	1400 - 75 000	Schellenberg et al. 1984
	PCP NON-INCLUS (sol avec 9.4% C)				
	VALEURS DES PARAMETRES	POUR I	E PC	<u>:P</u>	
		pH 5.3	pH 6.3		
Kow: COEFFICIENT DE PARTAGE	OCTANOL-EAU	10 000	3200		(Kaiser et Valdmanis, 1982
S: SOLUBILITÉ DANS L'EAU		7.5	15	(mg/L)	(Fabre, 1990)
mp: POINT DE FUSION		174	174	(oC)	
DOMAINE D	E VARIABILITÉ DES VALEURS	DE Koo	POT:	BIEDCD	
DOMAINE D	E VARIABILITE DES VALEURS	DE KOC	, 100	K LE FCF	
		pH 5.3		pH 6.3	
	Estim/ avec Kow	3.08 - 3. 9 4		2.63 - 3.42	
		2.35 - 3.68		2.13 - 3.47	
		3.18 - 3.39		2.69 - 2.99	
	(Schwarzenbach)				
		3.72 - 3.89	i .	3.16 - 3.31	
	EXPÉRIMENTALEMENT				
	DANS CETTE ÉTUDE				
	ONT ÉTÉ TIRÉES DE LYMAN ET AL. (1982) ET DE C	HENG	(1990)	
*: LES AUTEURS DES TRAVAUX	ONT ÉTÉ GARDÉS COMME RÉFÉRENCE				

CHAPITRE 3 - ÉTUDE EN LABORATOIRE DU TRANSPORT DU PENTACHLOROPHÉNOL

CHAPITRE 3 - ÉTUDE EN LABORATOIRE DU TRANSPORT DU PENTACHLOROPHÉNOL

3.1 MATÉRIEL

La description complète et détaillée du matériel et des méthodes employés est présentée à l'annexe 2.

3.1.1 PENTACHOLOPHÉNOL

Le contaminant était un mélange de pentachlorophénol froid (PCP) et de PCP chaud c'est-à-dire marqué au carbone-14 (14C-PCP).

3.1.2 SOL ET EAU SOUTERRAINE

Le sol et l'eau souterraine provenaient d'un même site sous couvert forestier. L'aquifère ne présentait pas de contamination apparente et a été choisi comme matériel granulaire représentatif d'une nappe libre située près de la surface (0.5-1.0 m). Le sol étudié est un sable qui contient entre 0.5% et 0.8 % de carbone organique sédimentaire. Le terme carbone organique est utilisé ici car la fraction organique constitue plus de 98% du carbone total (mesuré avec l'appareil N/C/S-Analyser (NA 1500), Carlo Erba Instrument, selon la méthode 420.1, INRS-Eau). La description complète des analyses physico-chimiques de l'eau souterraine est présentée à l'annexe 1.

3.1.3 TECHNIQUE DE CONCENTRATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE NATURELLE

L'eau souterraine d'origine a été filtrée à l'aide d'une membrane d'ultrafiltration (tamisage moléculaire de 1000) montée sur un système type "osmose inverse". Le traitement a permis de concentrer la MODN à une concentration désirée de 15 mg L-1 en carbone organique dissous. L'efficacité du fractionnement moléculaire de la membrane n'a pas été étudiée. La pression osmotique a été gardée constante à 1000 kPa au cours des différents fractionnements, de façon à induire un seul et même stress physique pour l'ensemble des traitements (5 échantillonnages d'eau souterraine). Lorsque la concentration en carbone organique dissous n'avait pas atteint 15 mg L-1, un second

traitement par ultrafiltration était réalisé à partir de la fraction contenant le premier concentré de MODN. L'azoture de sodium (0.1% NaN₃) a été ajouté aux fractions finales (avec MODN, soit 15 mg L⁻¹ et sans MODN, soit <0.1 mg L⁻¹) comme inhibiteur bactérien.

3.1.4 CARACTÉRISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE NATURELLE

Le rapport E_4/E_6 (absorbance en U.V. aux longueurs d'onde de 465 et 665 nm) a été déterminé afin d'estimer indirectement les masses molaires du soluté organique présent dans la fraction avec MODN. Selon Chen et al. (1977), ce rapport peut être corrélé avec la taille des molécules. Le rapport E_4/E_6 des substances humiques est inférieur à celui des substances fulviques (définies selon la procédure de fractionnement par précipitation en milieu acide) et cette valeur est fonction de l'origine du matériel, du pH de la solution, mais serait indépendante de la concentration en MODN.

3.2 MÉTHODES

3.2.1 ANALYSE DU ¹⁴C-PENTACHLOROPHÉNOL PAR COMPTAGE A SCINTILLATION LIQUIDE

Toutes les analyses quantitatives de ¹⁴C-PCP ont été réalisées par comptage à scintillation liquide en phase gel, à l'exception de celles réalisées par spectrophotométrie en U.V.. La limite de détection du ¹⁴C-PCP était d'environ 0.5 µg L⁻¹ avec une précision relative de près de 10%. La diminution du signal causée par le "quench" a été corrigée dans tout les cas par une calibration utilisant la méthode du ratio externe ESR (External Standard Ratio). Une courbe d'étalonnage de l'efficacité de lecture en fonction du ESR utilisant l'ajout d'un standard (¹⁴C hexadécane) a été réalisée pour chaque type d'essai afin de tenir compte de l'hétérogénéité des diverses solutions des surnageants (annexe 4). Il n'y avait pas de perte significative de l'efficacité de lecture au cours du temps (stabilité du comptage de la radioactivité) et la phase gel ne présentait pas de chimioluminescence.

3.2.2 COMPLEXATION PENTACHLOROPHÉNOL - MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE NATURELLE

La cinétique de complexation PCP-MODN n'a pu être déterminée par fluorescence, selon la méthode de Gauthier et al. (1986). En effet, la fluorescence du PCP était trop faible pour obtenir une bonne réponse. Généralement, la complexation contaminant hydrophobe-MODN est rapide et comparable au processus d'adsorption sur le sol. Mc Carthy et Jimenez (1985) ainsi que Gauthier et al. (1986) ont déterminé que le temps d'équilibre pour la complexation était de quelques minutes pour 4 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HPA). Pour l'étude actuelle, un temps de 24 heures a été alloué pour obtenir, en toute hypothèse, un état d'équilibre de la complexation. Toutes les solutions ont été préparées 24 heures avant leur utilisation.

La mesure de la complexation à l'équilibre PCP-humate de sodium purifié (Aldrich) a été mesurée par Lafrance et al. (1991) et le coefficient de partage carbone organique dissous/eau était, à pH=7, de l'ordre de 10⁴ [µg PCP/g C] / [µg PCP/g H₂O]. La complexation était non-négligeable, ceci en accord avec les valeurs de K_{ow} du PCP. A partir des indications de Carter et Suffet (1982) ainsi que ceux de Lafrance et al. (1990), nous estimons que, dans les conditions expérimentales de la présente étude, la fraction complexée du PCP total serait de l'ordre de 5 à 15%, en présence de MODN.

3.2.3 DISSOCIATION ACIDE DU PENTACHLOROPHÉNOL

L'adsorption du PCP sur la matière organique sédimentaire du sol est liée principalement au caractère hydrophobe du contaminant. Puisque le PCP est ionisable, la forme ionique est plus hydrophile et l'hydrophobicité globale sera fonction de la spéciation. Cette spéciation est fonction du caractère acide du PCP et est déterminé par la valeur de la constante de dissociation acide, pK_a = 4.75 (Schellenberg et al., 1984). La détermination de la densité optique en U.V. (spectrophotométrie) est une mesure de la répartition des deux espèces en solution. La longueur d'onde et l'intensité du pic d'absorption maximum en U.V. pour le PCP non-dissocié sont différentes de celles de la forme anionique. La forme anionique, dominante à pH élevé, possède un pic d'absorbance à une longueur d'onde différente. Ces deux changements de comportement spectrophotométrique

caractérisent la spéciation du PCP. Les mesures ont été réalisées avec une concentration en PCP froid de 10 mg L⁻¹, concentration élevée utilisée en raison de la faible sensibilité de l'analyse spectrophotométrique.

3.2.4 CINÉTIQUE D'ADSORPTION SUR LE SOL

Deux essais de cinétique de l'adsorption du PCP (mélange chaud-froid) sur le sol ont été réalisés respectivement à pH=5.4 et 6.3 pour chacune des fractions d'eau souterraine (avec et sans MODN). La cinétique de désorption a également été mesurée pour l'essai réalisé à pH=5.4. Le temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre doit être connu afin de déterminer des temps de contact pour les essais en cuvée (isotherme) et en colonne qui satisfont l'équilibre de l'adsorption. Des prélèvements successifs sur une période de 24 heures ont permis de définir un plateau de stabilisation des concentrations en solution. Le temps nécessaire à l'établissement de ce plateau a été considéré représentatif des conditions d'équilibre (pseudo-équilibre de l'adsorption).

3.2.5 ISOTHERMES D'ADSORPTION SUR LE SOL

Les essais en cuvée pour l'adsorption à l'équilibre du PCP sur le sol (mélange chaud-froid) ont été réalisés en trois séries distinctes, respectivement à pH=5.2, 5.4 et 6.1, ceci avec les deux fractions d'eau souterraine (avec et sans MODN). La première série (pH=5.2) a été réalisée avec un domaine de concentration initiale en PCP de 30 à 200 µg L⁻¹. Chaque essai, en duplicata, contenait 1, 2, 3 et 4 g de sol avec 30 mL de solution. Les deux autres séries (pH=5.4 et 6.1) ont été réalisées avec une gamme de concentration initiale en PCP de 10 à 1000 µg L⁻¹. Pour ces deux séries, deux essais en duplicata, contenant 1 et 4 g de sol étaient réalisés avec 30 mL de solution. Le temps de contact était de 20 à 24 heures. Les résultats de ces essais en cuvée ont été traités en déterminant une isotherme d'adsorption pour chaque valeur de pH, ceci pour chaque système (avec et sans MODN). Les unités des concentrations pour le PCP en solution à l'équilibre (C) sont en nmole PCP/mL solution, et en nmole PCP/g de sol pour le PCP adsorbé (S).

Les résultats des essais en cuvée ont été analysés à l'aide de quatres modèles simples d'isotherme couramment utilisés. Le traitement statistique a été réalisé à l'aide du logiciel STATGRAPHICS version 4.0. Ces modèles supposent que le processus d'adsorption est réversible et à l'équilibre.

Le premier est le modèle linéaire simple couramment utilisé et décrit par l'équation: $S = K_d C$, où K_d est le coefficient de partage sol-eau, en mL g^{-1} .

Le deuxième est le modèle linéaire avec une ordonnée à l'origine non-nulle et décrit par l'équation: $S = K_d C + b$, où b est un paramètre d'ajustement. Le paramètre b peut représenter une forme d'adsorption spécifique limitée (Fu et al., 1986). Le groupement phénol ionisé présent dans la structure du PCP pourrait éventuellement engendrer ce type d'interaction spécifique.

Le troisième est le modèle de Freundlich décrit par l'équation: $S = K_f C^N$, où K_f et N sont deux paramètres empiriques. Les unités sont les mêmes que pour celles du modèle linéaire avec N adimensionnel. De façon qualitative, K_f est relié à la force de liaison de l'adsorption, et N à la distribution de ces forces de liaison. Lorsque N = 1, un seul type de liaison d'adsorption est présent et le modèle est réduit à un modèle linéaire simple. Couramment, la valeur de N observée expérimentalement est plus petite que 1 (0.5 à 1), bien qu'à l'occasion on observe N > 1. Ce modèle est très utilisé car il traduit bien de nombreuses isothermes obtenues pour les systèmes sol-eau.

Le quatrième est le modèle de Langmuir. Etabli à l'origine pour l'adsorption des gaz et selon une base théorique, la quasi-totalité des hypothèses de départ sont plus ou moins respectées lorsque ce modèle est appliqué à l'adsorption de soluté sur le sol. Le modèle ne devient alors à toute fin pratique qu'une forme de courbe bien adaptée pour la description des systèmes (ASA, 1981). Il est décrit par l'équation: $S = (QK_1C)/(1+K_1C)$, où Q représente la quantité maximale d'adsorption et K_1 la constante d'équilibre de l'adsorption. Ce modèle prend la forme d'une branche d'hyperbole avec une asymptote correspondant à la valeur de Q. Si les données expérimentales montrent une courbure concave pour S en fonction de C, ce modèle est apte à décrire les résultats. Lorsque l'isotherme est plutôt linéaire, la détermination des paramètres K_1 et Q devient imprécise.

Le facteur retard R a été calculé pour chaque modèle d'isotherme et a été comparé avec ceux obtenus des essais de transport en colonne. Les essais d'adsorption en cuvée étaient considérés comme des systèmes à l'équilibre (t=20-24h). A partir du terme d'adsorption de l'équation de transport, on peut écrire que $R = 1 + \rho/\theta (\partial S/\partial C)$. En dérivant l'équation empirique de chaque modèle d'isotherme ($\partial S/\partial C$), il est possible de calculer un facteur retard qui peut être comparé à celui déduit des essais de transport en colonne de sol:

Modèles linéaires:

 $S = K_dC$ et $S = K_dC + b$, $\partial S/\partial C = K_d$

Modèle de Freundlich:

 $S = K_t C^N$, $\partial S / \partial C = N K_t C^{N-1}$

Modèle de Langmuir:

 $S = (QK_1C)/(1+K_1C),$

 $\partial S/\partial C = (QK_1)/(1+(2K_1C)+(K_1C)^2)$

3.2.6 ESSAIS DE TRANSPORT EN COLONNE DE SOL

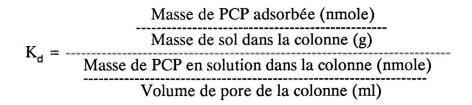
Deux séries d'essai du transport du PCP (mélange chaud-froid) ont été réalisées respectivement à pH de 5.2-5.5 et 6.2-6.5. Pour chaque série, une colonne de sol était alimentée par la solution contenant 15 mg L⁻¹ de MODN et l'autre avec la solution sans MODN contenant moins de 0.1 mg L⁻¹: le PCP était injecté dans les deux colonnes à une concentration constante de 50 µg L⁻¹. Les vitesses de pore étaient de 7.32 à 11.17 cm/h, vitesse représentative de celle en formation granulaire tels les sables et graviers. Une période initiale de mise à l'équilibre physicochimique du sol, constituée d'un lessivage des colonnes avec plus de 125 volumes de pore (sans PCP et avec les fractions respectives, avec et sans MODN) permettait d'atteindre à la sortie des conditions stables d'écoulement, de concentration en MODN, de pH et de conductivité électrique (minéralisation). Ensuite, le PCP a été injecté pour obtenir à la sortie une concentration égale à celle de l'entrée, suivi d'un lessivage complet avec l'eau souterraine (fractions avec et sans MODN) ne contenant pas de PCP. Pour les essais réalisés avec la MODN, les solutions étaient préparées 24 heures avant utilisation de façon à favoriser l'obtention de l'équilibre de la complexation PCP-MODN. Les débits étaient contrôlés par une pompe péristaltique et l'écoulement était réalisé du bas vers le haut.

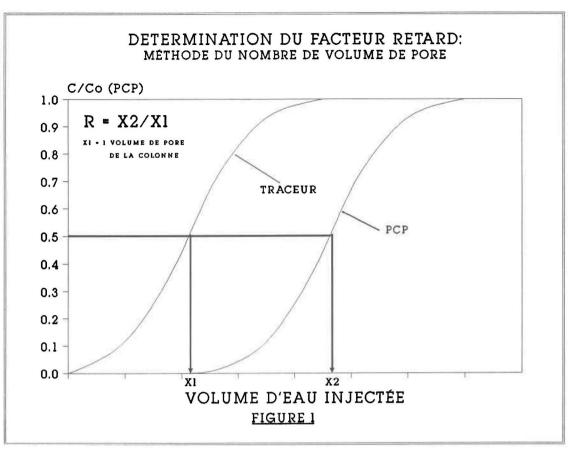
Le facteur retard, R, a été déterminé à partir de trois méthodes. Les deux premières sont décrites par Nkedi-Kizza et al. (1987), soit la méthode des équivalents du nombre de volumes de pore et celle du bilan de masse. Une troisième méthode faisait intervenir une optimisation des mesures avec l'équation du transport utilisant la solution analytique d'Ogata et Banks (1961). Pour l'utilisation de ces méthodes, le processus d'adsorption doit être à l'équilibre et linéaire. La courbe de fuite de l'évolution des concentrations de PCP en sortie de colonne au cours du temps, est alors complète et symétrique.

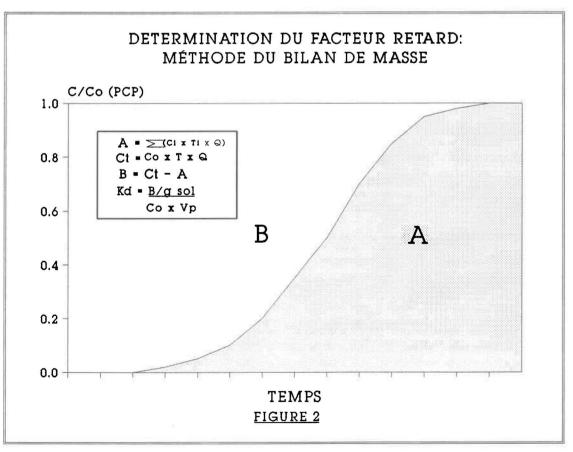
Pour la première méthode, le nombre de volumes de pore nécessaire pour obtenir à la sortie une concentration de 50% de celle de l'entrée correspond au

facteur retard du contaminant, car le nombre est théoriquement de 1 pour l'eau non-adsorbée (Figure 1). Le volume de pore efficace a été estimé à l'aide du traceur chlorure, Cl⁻ (voir annexe 3). L'utilisation d'un traceur mesure le temps de passage d'un volume de pore intercommunicant participant à l'écoulement. L'essai expérimental tient compte de la porosité efficace du milieu et du cheminement préférentiel. L'ion chlorure (Cl⁻) utilisé dans les expériences est couramment reconnu comme ayant un comportement voisin de l'eau libre (traceur parfait).

La deuxième méthode consiste à effectuer un bilan de masse du PCP. En considérant que le système ne comporte pas de perte de PCP, soit par volatilisation, biodégradation ou adsorption irréversible, cette méthode permet d'établir la valeur de K_d. A saturation, la colonne de sol peut être considérée comme un système analogue à un essai en cuvée de l'adsorption à l'équilibre $(\partial S/\partial t = 0)$. A partir de cette analogie, le rapport des masses adsorbées au sol sur celles en solution dans la colonne correspond au coefficient de partage K_d si l'isotherme d'adsorption est linéaire (Figure 2). La masse de PCP adsorbée, correspond à l'aire au dessus de la courbe de fuite. Elle est déduite à partir de la masse de PCP injectée jusqu'à saturation $(C/C_0 = 1)$, moins la masse de PCP sortie en bout de colonne, qui correspond à l'aire sous la courbe de fuite. Cette dernière valeur a été calculée par la sommation du produit des concentrations mesurées en sortie de colonne par le temps et par le débit, jusqu'à saturation. D'autre part, la masse de PCP en solution, à saturation dans la colonne, est obtenue par le produit de la concentration à l'alimentation par le volume de pore de la colonne. Le coefficient de distribution sol/eau, K_d, peut ensuite être déterminé selon la définition standard suivante:







Dans le cas de la troisième méthode, le modèle SOLUTE a été utilisé pour représenter la migration du PCP. Le facteur retard et le coefficient de dispersivité ont été déterminés par optimisation en utilisant la méthode des gradients réduits généralisés appliquée à la solution analytique du transport d'Ogata et Banks (1961). Cette technique permet d'évaluer les deux paramètres inconnus en minimisant la fonction objective, la somme des erreurs au carré (calculées-prédites). Pour l'utilisation du modèle SOLUTE, la validité de l'hypothèse de négliger une cinétique d'adsorption lente a été vérifiée par la concordance entre les valeurs prédites et calculées des paramètres pour la portion de la descente de la courbe de fuite. Si cette hypothèse n'avait pas été respectée, une désorption lente (non-équilibre de l'adsorption) aurait eu lieu, ce qui aurait été traduit par l'observation d'une trainée (queue) de la courbe de fuite. Un bilan de masse effectué sur l'ensemble de la courbe de fuite a permis de déterminer le taux de récupération du PCP dissous et le degré de réversibilité de la réaction.

CHAPITRE 4 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

CHAPITRE 4 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

4.1 CONCENTRATION ET CARACTÉRISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE NATURELLE

Le traitement par ultrafiltration consistait essentiellement en une concentration de la MODN, plutôt que d'un fractionnement spécifique, pour les masses molaires voisines de 1000 (caractéristique de la membrane indiquée). Plus de 95% du carbone organique dissous étaient concentré dans la fraction avec MODN (concentré), laissant moins de 0.1 mg L⁻¹ dans la fraction dite sans MODN (filtrat). La conductivité électrique d'origine d'environ 100 μS cm⁻¹ diminuait de quelques dizaines de µS cm⁻¹ pour la fraction sans MODN et doublait pour la fraction avec MODN. Cette variation modérée de la conductivité électrique suggérait que la membrane fractionnait peu les ions majeurs, laissant ainsi aux différentes fractions ultrafiltrées une composition finale en sels dissous similaire à celle de l'eau souterraine d'origine. Cependant, certains métaux comme le fer, l'aluminium, le cuivre et le calcium étaient concentrés avec la MODN (voir annexe 1). Le rapport E₄/E₆ a été mesuré sur les fractions avec MODN obtenues à partir de 3 échantillonnages d'eau distincts. Le rapport était variable avec des valeurs de 2 à 8.3 à pH = 6.3 ce qui, selon Chen et al. (1977), correspond à un domaine chevauchant les caractéristiques à la fois des substances humiques et des substances fulviques. La concentration en MODN utilisée de 15 mg L⁻¹ était insuffisante pour la mesure précise du rapport E_4/E_6 . La densité optique à 665 nm était très faible et la précision du rapport en était d'autant plus affectée. La fraction contenant moins de 0.1 mg L⁻¹ en carbone organique dissous (filtrat) a été utilisé dans les expériences dites sans MODN, comme eau souterraine typique faiblement chargée en carbone organique dissous. L'azoture de sodium (NaN₃ 0.1%), ajouté comme inhibiteur bactérien dans les deux fractions, augmentait la force ionique d'un facteur 10. Tous les systèmes utilisés possédaient une force ionique entre 0.01 à 0.02. La force ionique a été déterminée à partir de la relation empirique développée par Griffin et Jurinak (1973) où R = 0.13T; R représente la force ionique en mol L⁻¹, et T la conductivité électrique en μ S cm⁻¹. Selon Lee et al. (1990), une variation de la force ionique de un ordre de grandeur (0.001 à 0.01) avec deux sols et des conditions de

pH comparables à celles utilisées dans l'étude actuelle, augmentait la valeur de K_d pour le PCP de 23% à 45%. La constance et les faibles différences des forces ioniques des solutions (filtrat et concentré) nous a cependant permis de comparer les systèmes d'adsorption du PCP avec et sans MODN.

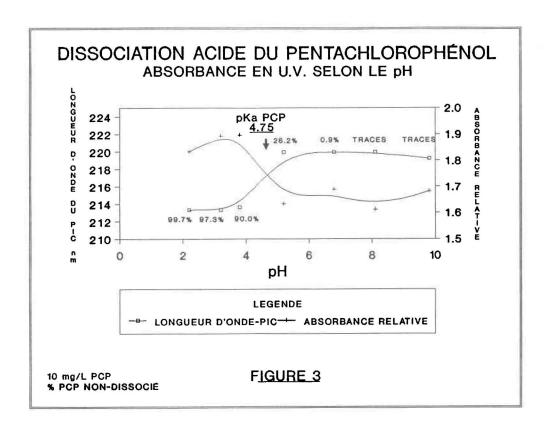
4.2 DISSOCIATION ACIDE DU PENTACHLOROPHÉNOL

La dissociation acide du PCP a été mise en évidence par la variation de l'absorbance en U.V. et par le décalage dans la longueur d'onde du pic d'absorbance maximale (Figure 3). A pH inférieur au pK_a de 4.75 (Schellenberg et al., 1984), l'absorbance était maximale à une longueur d'onde de 213.3 nm. A pH supérieur au pK_a, ce pic d'absorbance maximale a diminué (intensité relative) et la nouvelle longueur d'onde correspondant au pic d'absorbance maximale est passée à près de 220 nm. Le déplacement de la longueur d'onde pour l'absorbance maximale est fréquent pour les composés organiques ionisables, comme dans le cas du phénol où celle-ci passe de 210.5 nm à 235 nm lors du passage de la forme neutre à l'ion phénolate (Sylvestein, 1970). La représentation graphique a confirmé que la dissociation acide avait lieu à pH voisin de 4.75. La mesure de l'absorbance en U.V. du PCP n'a pu être obtenue avec l'eau contenant la MODN à 15 mg L⁻¹. L'absorbance du PCP était alors masquée par la présence de la MODN.

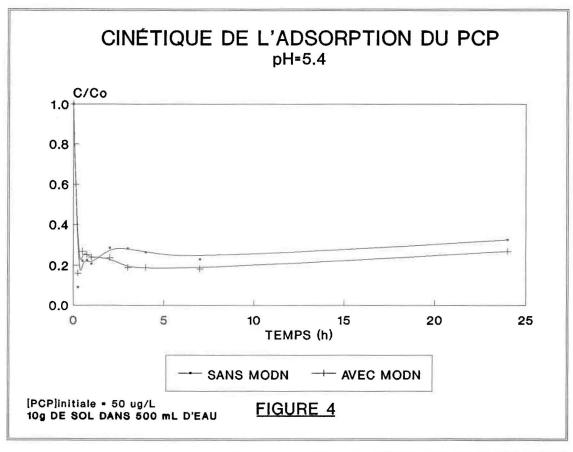
La spéciation du PCP en solution a ainsi été confirmée par spectrophotométrie en U.V., et cette caractéristique importante du produit implique que l'étude de l'effet de la MODN sur l'adsorption du PCP sur le sol doit être réalisée à pH constant.

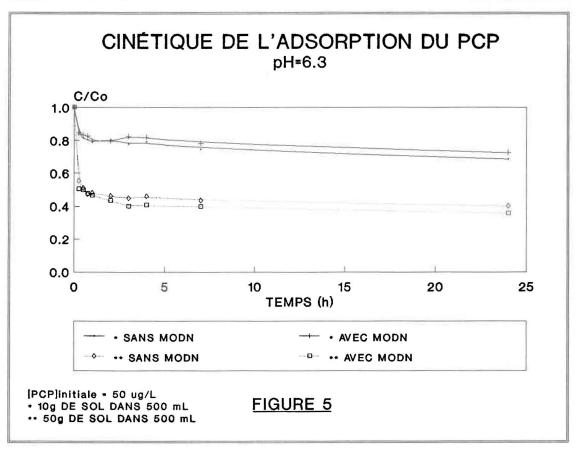
4.3 CINÉTIQUE D'ADSORPTION SUR LE SOL

L'hydrophobicité relativement élevée du PCP laissait supposer une réaction rapide d'adsorption et une atteinte du plateau d'équilibre en peu de temps. Les résultats montrés aux figures 4 et 5 suggèrent l'obtention d'un temps de pseudo-équilibre (équilibre apparent) en moins d'une heure, ceci aux deux valeurs de pH de 5.4 et 6.3. Les essais avec et sans MODN présentent des comportements identiques avec des différences voisines de l'ordre de la précision de mesure. Ainsi, la complexation possible PCP-MODN n'influence pas la cinétique d'adsorption du PCP sur le sol. A pH = 6.3 (Figure 5), le processus d'adsorption semblait se



prolonger au-delà de l'étape rapide, avec une légère augmentation de l'adsorption au cours des 23 heures suivantes. A pH = 5.4 (Figure 4), la tendance était contraire et elle est attribuée à une hausse de pH de 5.4 (t=0) à 5.6(t=24h). Aucune mesure de l'adsorption à plus long terme n'a pu être effectuée en raison de l'instabilité du pH des systèmes ne contenant pas de solution tampon. La mesure de la désorption était soumise au même problème avec une hausse importante du pH (de 5.4 à 6.5) lors de la filtration complète pour extraire le sol à la fin de l'étape d'adsorption (résultats inutilisables pour caractériser un système à pH constant). Pour s'assurer que le temps d'obtention de l'équilibre apparent n'était pas influencé par le rapport des quantités sol/PCP, un deuxième essai a été réalisé à pH=6.3 avec 50 g de sol. Les résultats (Figure 5) confirment que le seuil d'équilibre apparent est toujours atteint en moins d'une heure, ceci avec un profil cinétique similaire et avec une adsorption finale plus importante due à la quantité additionnelle d'adsorbant. La légère augmentation de l'adsorption qui suit le pseudo-équilibre à pH=6.3 (pour les deux expériences), pourrait être attribuée à un processus de diffusion intramicroporeux. Karickhoff (1984) a observé le même phénomème de cinétique lente d'adsorption avec certains HAP (plusieurs jours). Malgré cette adsorption lente, le plateau du pseudo-équilbre qui est atteint en moins d'une heure a été jugé représentatif de l'équilibre d'adsorption.





4.4 ISOTHERMES D'ADSORPTION SUR LE SOL

Les isothermes d'adsorption ont été analysées à l'aide de quatres modèles. Un traitement statistique a été réalisé pour chacun d'eux. Ainsi, cette section est divisée en deux parties: application et interprétation des modèles de l'adsorption, et l'influence du pH et de la MODN.

4.4.1 APPLICATION ET INTERPRÉTATION DES MODELES DE L'ADSORPTION

La littérature indique que l'utilisation de quantités variables d'adsorbant (sol) dans des essais en cuvée de l'adsorption à l'équilibre peut générer des isothermes distinctes pour chaque quantité de sol utilisé. Ceci a été vérifié en déterminant des isothermes pour chacun des groupes d'essais comportant plusieurs concentrations en PCP et une seule quantité de sol. Les résultats ont montré que les isothermes étaient toutes identiques signifiant que cet effet était négligeable pour les systèmes utilisés lors de cette étude. Donc, les essais réalisés à pH constant ont été regroupés pour établir une seule isotherme représentant l'ensemble des résultats obtenus avec diverses concentrations en PCP et quantités de sol.

La linéarité des séries d'observation (courbes des isothermes) a été évaluée de façon à vérifier l'applicabilité du modèle d'adsorption linéaire. Une isotherme linéaire ou concave (domaine d'application du modèle de Freundlich) peut tendre vers une valeur asymptotique qui représente la capacité maximale d'adsorption (domaine d'application du modèle de Langmuir), lorque le matériau adsorbant est saturé. D'autre part, la spéciation du PCP en solution peut engendrer plusieurs processus d'adsorption différents et complexes, qui peuvent conduire à une déviation de la linéarité (Karickhoff, 1984). Cette linéarité des isothermes a été évaluée ici en déterminant le coefficient de corrélation linéaire r-Pearson pour chaque série de mesure, d'une part avec la totalité des points, et d'autre part en éliminant les points extrêmes (2 observations) correspondant aux systèmes contenant 1g de sol et une concentration en PCP de 1000 µg L-1 (conditions susceptibles de s'éloigner du domaine de l'adsorption linéaire). Pour chaque série, les coefficients r-Pearson étaient plus élevés (ou équivalents) avec la totalité des points, ce qui implique que tous les systèmes (différentes quantités: PCP-sol) pouvaient être décrits par une relation du type linéaire dans l'ensemble du domaine

des concentrations utilisées en PCP (10 à 1000 μ g L⁻¹). Graphiquement, les observations expérimentales s'alignaient assez bien selon une droite, traduisant une relation étroite entre S et C, avec des coefficients de r-Pearson de 0.944 à 0.992 (Tableau 2). Pour que la valeur numérique du coefficient puisse être interprétée rigoureusement, la variable C doit être aléatoire et la nature de la distribution jointe entre C et S doit être normale. Ce dernier pré-requis n'est pas satisfait suite à une analyse graphique de la normalité: les écarts entre les valeurs observées et la droite normale théorique étaient importants pour les valeurs extrêmes. La valeur numérique du coefficient ne pouvait être rigoureusement interprétée, mais les fortes valeurs de coefficient de corrélation suggèrent une relation étroite entre S et C.

TYPE	NOMBRE	GAMME DE	C org.	Kd		
ESSAI	ÉCHANT.	[PCP]	(%)	MESURÉ	Koc	r
		(μg/L)				
		pH = 5.2				
SANS MODN	38	30 - 200	0.5	37.5	7500	0.94
AVEC MODN	40	30 - 200	0.5	38.8	7760	0.97
		pH = 5.4				
SANS MODN	24	10 - 1000	0.8	42.7	5338	0.99
SANS MODN*	22	10 - 1000	0.8	49.5	6188	0.99
AVEC MODN	24	10 - 1000	0.8	55.1	6888	0.99
AVEC MODN*	22	10 - 1000	0.8	59.1	7388	0.97
		pH = 6.1				
SANS MODN	24	10 - 1000	0.8	11.9	1488	0.98
SANS MODN*	22	10 - 1000	0.8	13.4	1675	0.98
AVEC MODN	16	10 - 1000	0.8	16.7	2088	0.99
AVEC MODN*	14	10 - 1000	0.8	15.7	1962	0.98

^{*:} POINTS EXTREMES ENLEVÉS CORRESPONDANT AUX ESSAIS AYANT 1g DE SOL ET [PCP] = $1000~\mu g/L$ (SATURATION POTENTIELLE: PEU DE SOL AVEC [PCP] ÉLEVÉE)

Quoique la linéarité était satisfaisante, quatres (4) modèles d'isothermes (2 linéaires et 2 non-linéaires) ont été utilisés dans l'analyse des résultats des isothermes. Le temps de contact de 24 heures était suffisant pour satisfaire les conditions d'équilibre $(\partial S/\partial t=0)$, condition nécessaire à l'application des modèles d'isotherme. Les paramètres obtenus pour les 4 modèles sont regroupés au tableau 3 et l'ensemble des isothermes est présenté à l'annexe 6. Une analyse statistique a été réalisée de façon à visualiser le comportement de chacun d'eux. Ce traitement a permis de mieux évaluer la performance de chaque modèle à traduire, par lissage de courbe, les résultats obtenus. Plusieurs points ont été relevés:

- 1- Les quatres modèles sont aptes à représenter les résultats avec des coefficients de détermination (R²) élevés et supérieurs à 0.9.
- 2- Sur la seule base du coefficient de détermination R², les modèles linéaires simples et de Freundlich sont légèrement supérieurs à celui de Langmuir.
- 3- Sur la seule base de l'écart-type calculé sur S (β S), le modèle de Freundlich est supérieur, suivi de celui de Langmuir.
- 4- La linéarité des observations expérimentales entraîne une variance élevée du paramètre Q du modèle hyperbolique de Langmuir.
- 5- A pH=6.1 avec la MODN, il y a contradiction entre les modèles de Freundlich (isotherme convexe, N>1) et de Langmuir (isotherme concave).
- 6- La signification statistique de l'ordonnée à l'origine du modèle linéaire a été évaluée avec le test de Student (ordonnée à l'origine différente de zéro). Cette valeur s'est avérée être significative (niveau de signification de 5%) pour toutes les isothermes à l'exception de celle obtenue à pH=6.1 en présence de MODN. En réalité, l'ordonnée à l'origine était le résultat de la légère courbure concave des isothermes.
- 7- Les observations expérimentales montraient une légère concavité (sauf pour l'essai à pH=6.1 avec MODN) et les modèles de Freundlich et de Langmuir semblaient être les plus en accord, graphiquement, avec les données. Ceci explique en partie la déviation à la linéarité de la normalité des valeurs extrêmes. Avec le modèle de Freundlich, les valeurs de N de près de 0.8 (sauf à pH=6.1 avec MODN) sont en accord avec les résultats obtenus par Chen Hsin (1988) où N=0.82 à pH=5.0 pour le PCP sur le sol.

TABLEAU 3 ESSAIS A L'ÉQUILIBRE MODELES D'ISOTHERME D'ADSORPTION – PARAMETRES STATISTIQUES DES RÉGRESSIONS

LINÉAIRE		LINÉAII			LICH	LANG	GMUIR	
TYPE	S = Kc	dC	S = KdC	+b	S = Kf	C_{N}	S = (KIC)	Q)/(1+KIC)
ESSAI	param.	valeur	param.	valeur	param.	valeur	param.	valeur
	Kd	37.5	Kd	32.5	Kf	25.6	Kl	2.16
	βKd	1.38	βKd	1.88	βKf	2.39	βKI	0.61
pH = 5.2			b (t*=3.51)	0.67	N	0.79	Q	23.96
SANS MOD			β b (t=2.02)	0.19	βN	0.05	βQ	5.12
r = 0.944	βS	0.86	βS	0.75	βS	0.70	βS	0.69
	R ²	0.952	R ²	0.892	R ²	0.907	R ²	0.908
	Kd	38.8	Kd	34.3	Kf	28.8	Kl	1.38
	βKd	1.09	βKd	1.28	βKf	1.62	βKI	0.30
pH = 5.2			b (t*=4.77)	0.68	N	0.82	Q	36.34
AVEC MOD			β b (t=2.02)	0.14	βN	0.03	βQ	6.24
r = 0.975	βS	0.76	βS	0.61	βS	0.56	βS	0.56
	R ²	0.970	R ²	0.950	R ²	0.958	R ²	0.958
	Kd	42.7	Kd	40.5	Kf	43.7	Kl	0.28
	βKd	1.09	βKd	1.11	βKf	0.56	βKI	0.04
pH = 5.4			b (t*=3.36)	2.03	N	0.83	Q	205.26
SANS MOD			$\beta b \ (t=2.08)$	0.6	βN	0.02	βQ	21.96
r = 0.992	βS	2.90	βS	2.42	βS	1.46	βS	1.44
	R ²	0.985	R ²	0.983	R ²	0.994	R ²	0.994
	Kd	55.1	Kd	53.1	Kf	54.1	K1	0.21
	βKd	1.44	βKd	1.66	βKf	1.27	βKl	0.09
pH = 5.4			b (t*=2.12)	1.46	N	0.88	Q	314.43
AVEC MOD			β b (t=2.08)	0.69	βN	0.04	βQ	108.91
r = 0.990	βS	2.94	βS	2.73	βS	2.50	βS	2.62
	R ²	0.985	R ²	0.978	R ²	0.982	R ²	0.981
	Kd	11.9	Kd	11.1	Kf	13.5	Kl	0.21
	βKd	0.36	βKd	1.66	βKf	0.28	βKl	0.04
pH = 6.1			b (t*=3.36)	1.46	N	0.79	Q	80.35
SANS MOD			β b (t=2.08)	0.69	βN	0.03	βQ	10.60
r = 0.987	βS	1.72	βS	2.73	βS	0.93	βS	0.98
1	R ²	0.980	R ²	0.979	R ²	0.989	R ²	0.988
	Kd	16.7	Kd	16.7	Kf	16.0	Kl	0.11
	βKd	0.43	βKd	0.56	βKf	0.8	βKI	0.07
pH = 6.1			b (t*=0.05)	0.03	N	1.07	Q	179.02
AVEC MOD			β b (t=2.15)	0.55	βN	0.06	βQ	95.02
r = 0.992	βS	1.71	βS	1.77	βS	1.71	βS	2.32
	R ²	0.990	R ²	0.984	R ²	0.986	R ²	0.974
· ÉCADT_TVDE DES								

β: ÉCART-TYPE DES PARAMETRES

t*: VALEUR CALCULÉE DE STUDENT

t: DOMAINE D'ACCEPTATION DE t* (95%)

r: COEFFICIENT DE CORRÉLATION LINÉAIRE r-PEARSON POUR LA TOTALITÉ DES MESURES EXPÉRIMENTALES

R2: COEFFICIENT DE DÉTERMINATION DE LA RÉGRESSION

8- L'analyse graphique des résidus (valeurs observées - valeurs calculées, voir annexe 6) a montré que le modèle linéaire simple (ordonnée à l'origine nulle) a une répartition biaisée des résidus représentée par une distribution d'erreur systématiquement positive dans la région des faibles concentrations en PCP adsorbé. Les trois autres modèles montrent une meilleure répartition des résidus. Pour tous les modèles, les valeurs des résidus sont proportionnelles aux concentrations adsorbées, laissant supposer que la variance des résidus n'est pas indépendante de C (annexe 6). La répartition signifie qu'il faut être prudent dans l'application des modèles. L'analyse graphique de la normalité (valeur observée en fonction de la droite théorique de la normalité) montre également que les valeurs extrêmes dévient de la droite théorique, suggérant que la normalité est plus ou moins respectée.

Dans une perspective de modélisation des résultats avec des concentrations en PCP dissous de l'ordre du mg L-1, les modèles de Freundlich et de Langmuir seraient supérieurs aux modèles linéaires car ils prennent en compte le fait que l'adsorption est non proportionnelle aux concentrations dissoutes, condition qui est rencontrée à concentration élevée (effet de saturation). Du point de vue mécanistique, le modèle de Langmuir est le seul a proposer une capacité ultime d'adsorption (saturation de sites discrets) représentative du processus de recouvrement graduel de la surface d'adsorption. Avec les faibles concentrations en PCP utilisées dans cette étude, le modèle linéaire est valable et est utilisé pour les représentations graphiques des isothermes.

4.4.2 INFLUENCE DU pH ET DE LA MODN

Pour visualiser l'effet du pH, il était indispensable de transformer les valeurs de $K_{\rm oc}$ puisque les essais à pH=5.2 ont été réalisés avec une fraction de sol contenant 0.5% en carbone organique sédimentaire, comparativement à 0.8% pour les autres essais. A mesure que le pH augmente de 5.2 à 6.3, l'ionisation du PCP s'accentue (fraction ionisée passant de 74% à plus de 96%) et l'hydrophobicité diminue, avec une variation de $K_{\rm oc}$ de 7504 à 1481 pour les essais sans MODN, et de 7760 à 2016 en présence de MODN. Cet effet était prévisible et montre clairement la sensibilité du processus d'adsorption aux variations de pH.

A pH constant, il est possible de faire ressortir l'effet de la MODN sur les isothermes (Figures 6 et 7). Pour chaque valeur de pH, la MODN avait pour effet d'augmenter la valeur du coefficient de partage K_d du modèle linéaire (Tableau 3). Un test d'égalité des pentes des isothermes avec et sans MODN a été réalisé dans le cas du modèle linéaire avec ordonnée à l'origine non-nulle. Ce modèle explique bien les résultats et offre l'avantage de pouvoir évaluer simultanément la pente et la signification d'une ordonnée à l'origine. La méthode utilisée était celle d'un modèle de régression combiné avec deux variables indicatrices (Neter et al., 1989). La comparaison des paramètres de deux modèles de régression exige, à priori, la vérification de l'équivalence des variances. Ce test a montré que les variances des isothermes étaient effectivement égales pour chaque valeur de pH (Tableau 4). Pour les isothermes établies avec des concentrations en PCP ajouté variant de plus de 3 ordres de grandeur (pH de 5.4 et 6.1), les pentes étaient significativement différentes entre les systèmes avec et sans MODN (Figure 7). A pH=5.2, pour lequel le domaine de concentration en PCP ajouté était plus étroit (30-200 μg L⁻¹), les pentes n'étaient pas significativement différentes (Figure 6). Par ailleurs et en utilisant les mêmes domaines de concentration en PCP dissous à l'équilibre pour les essais à pH de 5.4 et 6.1 que celui utilisé pour les essais réalisés à pH de 5.2, l'effet était toujours significatif (résultats non montrés). Ceci pose un problème d'interprétation puisqu'il y a divergence entre les résultats obtenus à pH=5.2 (effet de la MODN non-significatif) et ceux obtenus à pH = 5.4 et 6.1 (effet significatif). Les différences entre les séries d'isothermes, d'une part à pH=5.2 et d'autre part à pH=5.4 et 6.1, étaient le contenu en carbone organique sédimentaire du sol et le fait que l'eau souterraine ne provenait pas du même échantillonnage. L'eau échantillonnée était la même pour les pH de 5.4 et 6.1 (recueillie en septembre et octobre), mais différente pour le pH de 5.2 (recueillie en juin). Cependant, les caractéristiques physico-chimiques de l'eau ne montraient pas de différences majeures entre chaque échantillonnage (voir annexe 1). Le processus même d'adsorption du PCP devrait être identique pour les deux fractions de sol ayant respectivement un contenu en carbone organique de 0.5% (essais à pH de 5.2) et de 0.8% (essais à pH de 5.4 et 6.1): seule la grandeur de cette adsorption devrait être plus élevée en fonction du contenu en carbone organique. L'effet de la MODN devrait être semblable pour les deux sols. Aucune réponse définitive ne permet d'expliquer cet effet non-constant de la MODN.

TABLEAU 4 EFFET DE LA MODN - COMPARAISON DES VALEURS DE Kd (PENTE) AVEC ET SANS MODN MODELE LINÉAIRE AVEC ORDONNÉE A L'ORIGINE NON NULLE

	TEST D'ÉGALITÉ	MODELE	IDENTITÉ DES	IDENTITÉ DES	SIGNIFICATION DE
pН	DES VARIANCES	COMBINÉ	2 RÉGRESSIONS	2 PENTES	Bo, B2
	Ho: $\beta 1^2 = \beta 2^2$	S=Bo+B1C+B2C2+B3CC2	Ho: B2=B3=0	Ho: $B3 = 0$	(AVEC STUDENT)
	β1 ² =0.75 ² , β2 ² =0.61 ²	Bo = 0.68	F*=(SSR1+SSR2)/2/(SSE/N-4)	PENTES IDENTIQUES	t(.025,74) = +/- 2.00
	$F^* = \beta 1^2 / \beta 2^2 = 1.5128$	B1 = 34.31	F* = 0.88		t*(B0) = -4.28
	F(.025,36,38) = 1.88	B2 = -0.01	F(.95,2,74) = 3.12		Bo SIGNIFICATIF
5.2	F(.975.36,38) = 0.53	B3 = -1.86	F* < F		t*(B2) = -0.06
	Ho EST ACCEPTÉE	$R^2 = 0.924$	Ho ACCEPTÉE		B2 = 0
	VARIANCES ÉGALES	SSE = 34.37	RÉGR. IDENTIQUES		
		SSR1 = 0.5			
		SSR2 = 0.32			
	β1 ² =0.73 ² , β2 ² =0.42 ²	Bo = 2.47	F*=(SSR1+SSR2)/2/(SSE/N-4)	F* = (SSR2/1)/(SSE/N-4)	t(.025,44) = +/- 2.01
	$F^* = \beta 1^2 / \beta 2^2 = 1.27$	B1 = 55.99	F* = 7.32	F* = 6.23	t*(B0) = 2.96
	F(.025,22,20) = 2.43	B2 = -3.01	F(.95,2,44) = 4.04	F(.95,1,44) = 4.04	Bo SIGNIFICATIF
	F(.975.22,20) = 0.42	B3 = -0.18	F* > F	F* > F,	t*(B2) = -3.09
5.4	Ho EST ACCEPTÉE	$R^2 = 0.966$	Ho REFUSÉE	Ho EST REFUSÉE	B2 SIGNIFICATIF
	VARIANCES ÉGALES	SSE = 493	RÉGR. DIFFÉRENTES	PENTES DIFFÉRENTES	
		SSR1 = 94.27			
		SSR2 = 69.85			
	$\beta 1^2 = 2.73^2, \ \beta 2^2 = 1.77^2$	Bo = 2.35	F*=(SSR1+SSR2)/2/(SSE/N-4)	F* = (SSR2/1)/(SSE/N-4)	t(.025,36) = +/- 2.03
	$F^* = \beta 1^2 / \beta 2^2 = 2.38$	B1 = 9.10	F* = 8.16	F* = 8.87	t*(B0) = 3.35
	F(.025,22,14) = 2.81	B2 = -1.44	F(.95,2,36) = 3.27	F(.95,1,36) = 4.12	Bo SIGNIFICATIF
6.1	F(.975,22,14) = 0.40	B3 = 0.13	F* > F	F* > F,	t*(B2) = -1.71
	Ho EST ACCEPTÉE	$R^2 = 0.948$	Ho REFUSÉE	Ho EST REFUSÉE	B2 = 0
	VARIANCES ÉGALES	SSE = 23.24	RÉGR. DIFFÉRENTES	PENTES DIFFÉRENTES	
		SSR1 = 4.83			
		SSR2 = 55.02			
COT. C	OMME DEC CADDÉC DEC I	PERMIE (OPERNIÉE CALC	TIT ÉC		

SSE: SOMME DES CARRÉS DES RÉSIDUS (OBSERVÉS - CALCULÉS)

SSR1: (SSRC2|C1), SOMME DES CARRÉS CONDITIONNELS DE C2 SACHANT C

SSR2: (SSR(CC2|C,C2)), SOMME DES CARRÉS DES ÉCARTS CONDITIONNELS DE C2C SACHANT C ET C2

t*: VALEUR CALCULÉE DE STUDENT

t: DOMAINE D'ACCEPTATION DE t* CORRESPONDANT A 95%

- TEST D'ÉGALITE DES VARIANCES

Ce test doit être concluant pour procéder à la comparaison des paramètres des régressions La variable $\{\beta 1^2/\beta 2^2\}$ suit une loi de Fisher. Si F* est dans la zone d'acceptation de f calculée, Ho est acceptée et les deux variances (déterminées à partir des régressions séparées) sont dites égales

COMPARAISON DES RÉGRESSIONS LINÉAIRES DES SYSTEMES AVEC ET SANS MODN

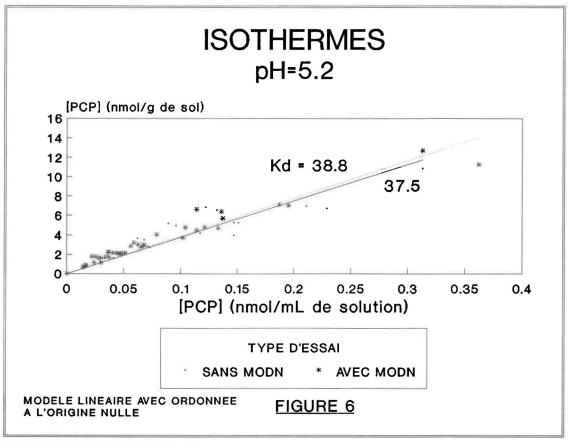
La démarche statistique employée provient de Neter et al.(1989) Les valeurs des paramètres peuvent être comparées simultanément à partir d'un modèle combiné avec deux variables indicatrices

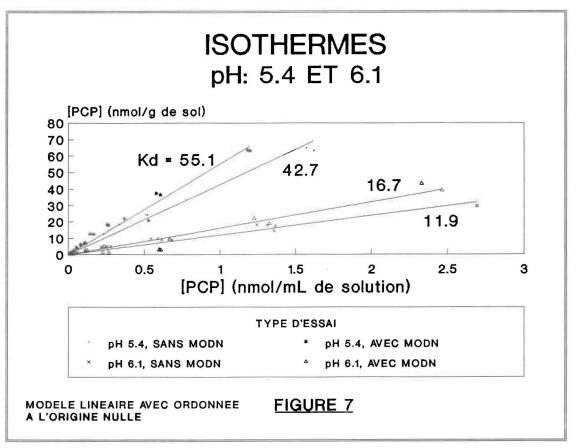
TEST DE L'IDENTITÉ DES RÉGRESSIONS (B2=B3=0)

L'hypothèse de départ est B2=B3=0 La variable {(SSR1+SSR2/2)/(SSE/N-4)} suit une loi de Fisher et Ho peut être vérifiée par le non-dépassement à F(0.95,1,n-4) Si Ho est acceptée, les deux régressions sont identiques, soit les pentes et les ordonnées a l'origine Si Ho est refusée, au moins un des deux paramètres est différent

TEST DE L'ÉGALITE DES PENTES (B3=0)

L'hypothèse de départ est B3=0 La variable {(SSR1/1)/(SSE/N-4)} suit une loi de Fisher et Ho peut être vérifiée par le non-dépassement à F(0.95,1,n-4) Si Ho est acceptée, les deux pentes sont égales





L'augmentation de l'adsorption du PCP en présence de MODN (pH de 5.4 et 6.1) était surprenante car ceci apparaît contraire à l'effet habituellement rencontré dans la littérature (diminution de l'adsorption). Plusieurs hypothèses de mécanismes peuvent être avancées sans toutefois pouvoir être démontrées expérimentalement dans cette étude. L'augmentation de l'adsorption du PCP en présence de MODN n'a pas été confirmée pour l'essai à pH = 5.2, ni par les essais cinétiques. Les hypothèses suivantes ne sont que des éléments de réponse qui pourraient expliquer ce résultat non-constant pour les systèmes étudiés, mais statistiquement significatif.

La promotion de l'adsorption du PCP pourrait être attribuable à une hausse du carbone organique sédimentaire qui proviendrait d'une adsorption, sur le sol, d'une partie de la MODN. Selon cette hypothèse, l'adsorption serait entièrement due au carbone organique sédimentaire tout en considérant une hydrophobicité constante du PCP (hypothèses non nécessairement respectées). Jardine et al. (1989) ont montré qu'une partie importante de la matière organique dissoute d'eau de rivière peut s'adsorber sur le sol. Les principaux matériaux adsorbants de la MODN étaient les hydroxydes de fer et d'alumine et les minéraux des argiles. Dans l'étude actuelle, le contenu en argile du sol (au sens granulométrique) était inférieur à 0.1%, ce qui suppose une contribution négligeable de ces minéraux. Selon Karickhoff (1984), le rapport argile/carbone organique sédimentaire doit être supérieur à 30 pour avoir un effet non négligeable provenant des argiles. Les hydroxydes de fer et d'alumine (solide) pourraient cependant avoir joué un important rôle d'adsorption de la MODN, mais cet effet ne peut être quantifié faute de mesure analytique de ces constituants. En posant K_{oc} invariant pour une valeur de pH donnée pour les systèmes avec ou sans MODN, et en utilisant la variation obtenue pour Kd des isothermes due à la MODN (essais à pH de 5.4 et 6.1), l'augmentation mesurée de l'adsorption pourrait être générée par une augmentation de la masse de carbone organique sédimentaire de 25% et de 40%. Or la quantité de carbone organique requise pour générer cette augmentation avec les essais comptant 4g de sol serait supérieure à la masse totale de carbone organique dissous ajoutée. Cette hypothèse ne peut donc à elle seule expliquer l'augmentation observée pour l'adsorption du PCP. D'autre part, cette augmentation en carbone organique sédimentaire n'aurait pu être mesurée expérimentalement, par suite de la précision de mesure pour ce paramètre et des erreurs engendrées par les très faibles

masses de sol requises pour l'analyse (quelques mg). En effet, la variation de ce contenu entre plusieurs échantillons provenant du même essai était de l'ordre de 0.2% en masse totale pour un contenu de l'ordre de 0.5% à 0.8%. Une expérience comptant 8 essais d'adsorption à l'équilibre n'a montré, de plus, aucune différence notable du contenu en carbone organique sédimentaire après un agitation de 24 heures avec et sans MODN.

La hausse de l'adsorption du PCP pourrait être expliquée par l'adsorption d'un complexe PCP-MODN (hydrophobicité plus élevée que celle du PCP libre). La fraction complexée pourrait ainsi participer plus activement à l'adsorption que la fraction non-complexée. La différentiation des formes de PCP (libre et complexée) qui participaient à cette adsorption n'était pas possible. Notons encore une fois que, dans notre étude, les essais de cinétique d'adsorption n'ont pas montré cette influence de la MODN.

Par ailleurs, l'azoture de sodium ajouté était responsable d'une forte concentration en ion Na⁺ de 1.5 x 10⁻² M. Ce cation a été mis en évidence par Lafrance et Mazet (1989) comme étant responsable d'une promotion de l'adsorption de la matière organique dissoute sur du charbon activé.

La complexation de certains cations multivalents par la MODN pourrait également contribuer à augmenter l'adsorption de celle-ci et, en toute hypothèse, celle du PCP. Les cations multivalents comme Al⁺³, Fe⁺², Cu⁺² et Ca⁺² étaient concentrés dans la fraction avec MODN (voir annexe 1). L'analyse par spectrophotométrie d'émission atomique à plasma (ICP) ne permet pas de déterminer la spéciation des ions en solution, comme par exemple une association avec la MODN. Plusieurs mécanismes d'adsorption pourraient alors intervenir: séquestration par la MODN rendant cette dernière plus hydrophobe (neutralisation de groupements fonctionnels) et plus adsorbable sur le sol (donc augmentation du carbone organique sédimentaire favorisant alors l'adsorption du PCP); formation (en solution ou à la surface du sol) d'un complexe tertiaire MODN-cation-PCP, plus adsorbable.

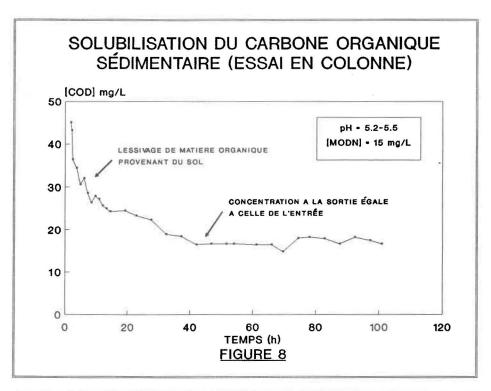
Enfin, une cinétique lente d'adsorption d'un complexe MODN-PCP aurait pu prendre place durant un contact de près de 24 heures. Cependant, les essais de cinétique d'adsorption ont montré un comportement identique pour les systèmes avec et sans MODN, jusqu'à 24 heures de contact.

Mentionnons que l'essai lui-même (essai en cuvée) est remis en question en ce qui concerne la non-représentativité de l'écoulement Darcien en milieu poreux; les changements granulométriques dûs à l'agitation vigoureuse et l'exposition accrue des surfaces réactives.

4.5 ESSAIS DE TRANSPORT EN COLONNE DE SOL

Les essais de transport en colonne de sol ont permis d'étudier la migration du PCP en système dynamique d'écoulement. L'effet de la MODN a été étudié à des valeurs de pH de 5.2-5.5 et de 6.2-6.5, de façon à reproduire deux systèmes distincts représentatifs de conditions de terrain. Les caractéristiques des colonnes et des conditions d'écoulement sont décrites au tableau 5. Le processus d'adsorption PCP-sol est considéré à l'équilibre (cinétique rapide de réaction) avec un temps moyen de séjour de l'eau dans les colonnes variant entre 1.34 et 2.05 heures (atteinte du pseudo-équilibre de l'adsorption). Les colonnes étaient remplies par de minces couches de sol déposées successivement en condition de saturation en eau. Après le montage, elles étaient préalablement lessivées avec les fractions respectives (avec et sans MODN, sans PCP) avec de 90 à 125 volumes de pore afin de créer un environnement stable (pH, force ionique, écoulement, concentration en MODN lessivée du sol à l'effluent) avant le début de l'injection du PCP. Durant cette période, une partie du carbone organique sédimentaire est passée en solution (lessivage du sol). La figure 8 montre la solubilisation du carbone organique sédimentaire de la colonne à pH = 5.2-5.5 avec MODN. Les concentrations en MODN (exprimées en mg L-1 de carbone organique dissous) étaient stabilisées après 2 jours de lessivage au cours duquel environ 0.04 g de carbone organique sédimentaire est passé en solution (environ 1% du contenu de la colonne en carbone organique total). Les trois autres colonnes ont montré un même patron de lessivage avec une stabilisation des concentrations en carbone organique dissous (concentrations à la sortie égales à celles à l'entrée) après 2 jours de lessivage (résultats non-présentés). Les pertes par lessivage, de chaque colonne, ont ainsi été considérées comme négligeables. Après cette période, les contenus en carbone organique dissous des colonnes étaient les mêmes à l'entrée et à la sortie. Pour chaque colonne, une courbe de fuite à été réalisée avec le traceur chlorure (Cl-): elle sont présentées à l'annexe 3. Un volume mort d'environ 17 mL occupait chaque

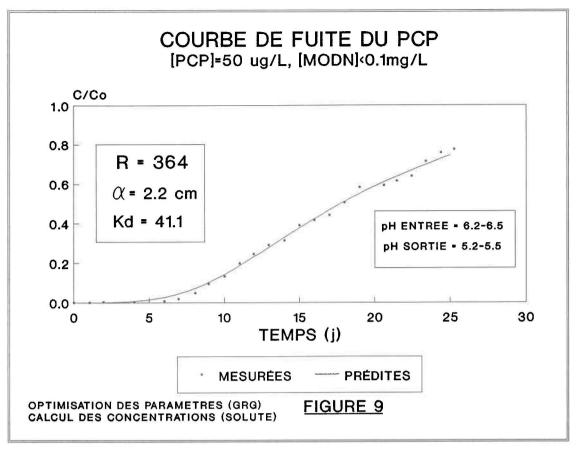
embout de colonne. Il s'agissait de chaque extrémité remplie de laine de verre qui agissait comme support pour le sol. Le traceur (Cl⁻) diffusait dans ce volume mort, compliquant ainsi la détermination précise du temps de sortie. Si une correction était apportée pour le volume mort total, le volume de pore effectif obtenu était inférieur pour chaque colonne à celui calculé par différence entre la masse à saturation et la masse sèche (annexe 3).

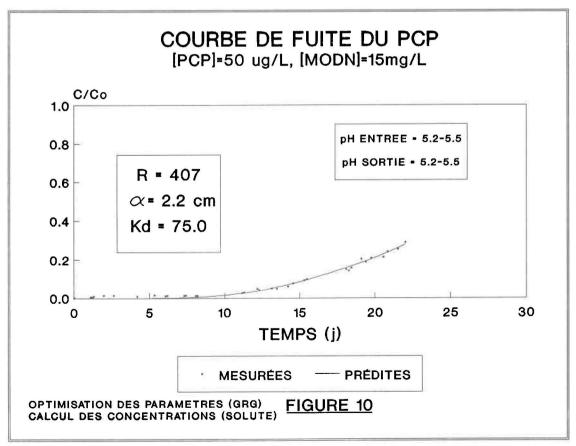


		COL	ONNE		
PARAMETRES	pH =	5.2 - 5.5	pH = 6.2 - 6.5		
	sans MODN	avec MODN	sans MODN	avec MODN	
CONCENTRATION DE PCP (µg/L)	50	50	50	50	
CONCENTRATION MODN (mg/L COD)	< 0.1	15	< 0.1	15	
LONGUEUR (cm)	15.0	15.0	15.0	15.0	
DIAMETRE INTÉRIEUR (cm)	6.0	6.0	6.0	6.0	
VOLUME DE LA COLONNE (cm3)	424.1	424.1	424.1	424.1	
MASSE DE SOL SEC (g)	711.0	665.9	637.5	658.5	
MASSE D'EAU A SATURATION (g)	79.8	121.1	128.0	126.5	
DENSITÉ DU SOL (g/cm3)	1.68	1.57	1.50	1.55	
% DE CARBONE ORGANIQUE	0.500	0.500	0.800	0.800	
POROSITÉ (cm3/cm3)	0.19	0.29	0.30	0.30	
DÉBIT (cm3/h, Montée des courbes)	60.00	60.00	93.60	93.60	
VITESSE DE PORE (cm/h)	11.17	7.32	11.04	11.04	
TEMPS DE RÉSIDENCE MOYEN (h)	1.34	2.05	1.36	1.36	
TEMPS DE SORTIE DU PCP (h)	430		110	109	
$(C/Co = 0.5 = 25 \mu g/L)$					

Les résultats du traçage suggéraient la présence d'un écoulement préférentiel, avec des valeurs de volume de pore variant entre 80% et 95% des valeurs déterminées par différence de masse saturée/sèche. Considérant la granulométrie du sol (sable avec moins de 0.1% de silt et d'argile), l'eau adsorbée ne participant pas à l'écoulement devrait être négligeable et la porosité efficace devrait être très voisine du volume occupé par la masse d'eau à saturation. D'autre part, le volume mort du circuit était difficilement corrigeable, et la précision sur les mesures des concentrations en chlorure était d'environ 10% (imprécision reliée à un facteur de dilution 1:100 requis pour l'analyse). Les volumes de pore déterminés par traçage n'ont ainsi pas été retenus et les valeurs obtenues par différence de masse saturée/sèche ont été conservées pour les calculs des facteurs retard et des coefficients de partage, K_d.

A pH = 5.2-5.5, les deux colonnes n'ont pu être réalisées dans des conditions identiques. L'eau de la colonne alimentée avec la solution sans MODN avait un pH d'entrée de 6.1-6.3 et le sol tamponnait l'eau à un pH constant de 5.2-5.5 à la sortie. La mise en équilibre de ce système par lessivage a été réalisée en éluant près de 90 volumes de pore. La deuxième colonne, alimentée par l'eau avec MODN, n'avait pas le même comportement de pH. Alimenté à pH=6.1-6.3, le sol avait une capacité tampon presque nulle avec un pH à la sortie de 5.9-6.1 lors de la période de mise à l'équilibre. Pour retrouver les conditions de pH de sortie de l'autre colonne à pH 5.2-5.5, le pH a du être abaissé à 5.4 à l'entrée (acidification avec HCl). La distribution verticale du pH (et donc d'hydrophobicité du PCP) le long de la colonne avait un impact important sur les résultats. Les profils de pH différents à l'intérieur des deux colonnes compromettent grandement l'interprétation des résultats en terme d'effet de la MODN sur le transport du PCP. Des difficultés supplémentaires ont forcé l'arrêt de l'élution après environ 261 et 476 volumes de pore pour les colonnes alimentées avec les solutions avec et sans MODN, respectivement. Les courbes de fuite sont présentées aux figures 9 et 10. Les facteurs retard ont été calculés selon la méthode par optimisation pour les systèmes avec et sans MODN, et également par la méthode du nombre de volumes de pore nécessaire pour obtenir C/Co = 0.5 pour le cas de la colonne sans MODN.

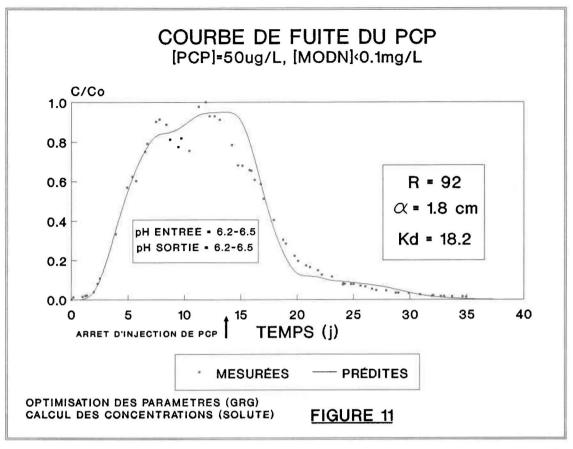


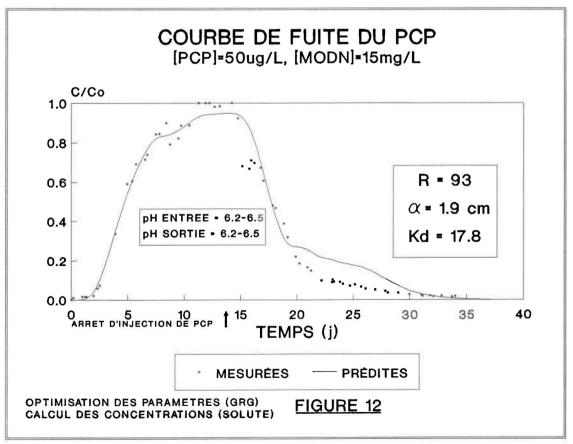


Les facteurs retard du PCP sont de 322 et 364 (sans MODN) et de 407 (avec MODN). Le coefficient de dispersivité était de 2.2 cm, pour les deux colonnes. La précision obtenue pour les paramètres du modèle était faible, compte tenu de la faible portion des courbes de fuite disponible (période initiale de la montée seulement). L'effet de la MODN n'a pu être déterminée en raison des profils verticaux de pH différents à l'intérieur des deux colonnes. L'augmentation notable de $K_{\rm d}$, de 41.1 à 75.0 ou de $K_{\rm oc}$, de 8211 à 14999 en présence de MODN ne reflèterait pas exclusivement l'effet de la MODN, mais plutôt la forte influence du pH non identique à l'entrée des deux colonnes.

A pH = 6.2-6.5, les courbes de fuite des systèmes sans et avec MODN ont été complétées avec une montée de la courbe de fuite jusqu'à saturation ($C/C_0 = 1.0$), suivie d'une désorption complète (élution sans PCP). L'usure de la tuyauterie par frottement due au contact avec les têtes d'entraînement de la pompe péristaltique entraînait de petites variations des débits. Une correction continue a été apportée pour toute la durée de l'expérience et les variations de débits sont présentées à l'annexe 2. Les courbes de fuite sont montrées aux figures 11 et 12. Les montées des deux courbes de fuite ont été similaires, suivies d'oscillations vers la saturation des colonnes ($C/C_0 = 1.0$). Une fois le plateau atteint, l'injection en PCP a été interrompue à 283 volumes de pore pour les deux colonnes (331 heures d'injection). La diminution des concentrations en PCP à la sortie a été immédiate et rapide. Un bilan de masse effectué à partir des concentrations de PCP à la sortie des colonnes a permis de déterminer une récupération de 103% et de 96%, respectivement, pour les systèmes avec et sans MODN suggérant ainsi une réversibilité totale de l'adsorption. La technique analytique de la mesure du ¹⁴C-PCP par comptage à scintillation liquide permettait la mesure de l'ensemble des espèces (PCP libre, PCP complexé, produits de dégradation s'il y a lieu). Selon les récupérations observées, les pertes par volatilité ont été négligeables et l'azoture de sodium (NaN₃ 0.1%) ajouté comme inhibiteur bactérien a été efficace pour la durée de l'expérience.

Les facteurs retard R ont été calculés à partir des trois méthodes décrites précédemment. Les méthodes du nombre de volume de pore et de l'optimisation ont donné des résultats similaires, soit une influence négligeable de la MODN sur la mobilité du PCP, avec des valeurs respectives pour R de 77 et 92 (sans MODN), et de 78 et 93 (avec MODN).





La méthode par bilan de masse a permis de déterminer que la mobilité du PCP était affectée par la MODN, avec des facteurs retard de 85 (sans MODN) et 95 (avec MODN). L'hypothèse d'une adsorption réversible à l'équilibre de type linéaire (utilisée dans le modèle de transport) a été vérifiée par la concordance entre la descente de la courbe de fuite prédite et celle mesurée. L'effet de queue en fin d'essai (traînée de la courbe de fuite) a été principalement associé à une correction déficiente des débits. Les temps de séjour dans les colonnes étaient supérieurs à une heure: dans ces conditions, le plateau du pseudo-équilibre illustré par les essais cinétiques était atteint dans les colonnes. Les coefficient de dispersivité, déterminés par optimisation, étaient de 1.8 cm, (sans MODN) et 1.9 cm (avec MODN). Les différences entre les valeurs de R provenant de chaque méthode étaient en partie attribuable à la précision variable de chacune de ces méthodes.

Compte tenu que la méthode du bilan de masse est moins sensible au volume de pore efficace participant à l'écoulement, les valeurs obtenues par cette méthode seraient les plus valables devant l'absence de replica. En considérant cette méthode, l'adsorption en présence de MODN a été augmentée avec une promotion de la valeur de K_d de 9.3%.

CHAPITRE 5 - DISCUSSION

CHAPITRE 5 - DISCUSSION

5.1 LE ROLE DU pH

Le pH était le paramètre le plus influent sur l'adsorption du PCP. La dissociation acide du PCP entre la forme neutre et l'ion pentachlorophénate caractérisait l'hydrophobicité du contaminant. L'étude de Kaiser et Valdmanis (1981) montre bien l'influence du pH sur le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}). Le PCP fait partie des contaminants à caractère acide pour lesquels une baisse de pH favorise une plus grande adsorption. Avec une valeur de pK_a de 4.75, le PCP avait un caractère adsorbant très variable dans la gamme de pH étudiée. Afin d'étudier l'effet de la MODN sur l'adsorption, il était impératif de garder le pH constant.

5.2 COMPARAISON ENTRE LES RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES ESSAIS EN CUVÉE A L'ÉQUILIBRE ET CEUX OBTENUS EN COLONNE

Il est possible de comparer les essais en cuvée et en colonne sur la base du facteur retard. L'ensemble des résultats est montré au tableau 6. Il faut noter la faible précision des paramètres de l'isotherme de Langmuir avec l'obtention d'un écart-type élevé pour le paramètre Q (Tableau 3).

Compte tenu du fait que l'adsorption du PCP est très sensible dans le domaine de pH de 5 à 7, la comparaison des essais en colonnes et en cuvée à l'équilibre ne peut être complète car les pH des essais en cuvée et en colonne n'étaient pas identiques. Les résultats semblent tout de même indiquer que les valeurs de K_{∞} obtenues par les essais de transport en colonne sont légèrement plus élevées que celles des essais en cuvée. Les échantillons en sortie de colonnes n'étaient pas filtrés ni centrifugés, comparativement à ceux des essais en cuvée qui étaient centrifugés. L'agitation vigoureuse réalisée dans les essais en cuvée favorisait une plus grande turbidité des surnageants malgré une centrifugation des échantillons. Des colloïdes en suspension contenant du PCP adsorbé pourraient diminuer la valeur de $K_{\rm d}$ et donc de R. Ce protocole a été conservé puisqu'une filtration sur $0.4\,\mu{\rm m}$ avait montré une adsorption variable d'environ 15% du PCP sur le filtre. D'autre part, un échantillon du lixiviat des colonnes a été filtré sur papier de porosité $0.4\,\mu{\rm m}$ pour s'assurer que l'effluent ne contenait pas de matériel en

suspension. La pesée du filtre avant et après filtration n'a montré aucune trace de matière en suspension.

	ESSAI COURE	EN CO		INE		ESSAI EN CUVÉE ISOTHERMES D'ADSORPTION						
SYSTEME	pH MÉ sortie	THODE	R K	d K	.oc	MODELE UTILISÉ	рН	K	N ou Q	Koc	R.	DOMAINE DE 1 (ÉCART-TYPE
SANS	5.2-5.5	1	322	36.3	7261	LINÉAIRE (Kd)	5.2	37.5		7500	333	320-345
	5.2-5.5	2				FREUNDLICH (Kf, N)	5.2	25.6	0.79		255	226-284
MODN	5.2-5.5	GRG	364	41.1	8211	LANGMUIR (KI, Q)	5.2	2.2	23.9		234	157-310
AVEC	5.2-5.5	1				LINÉAIRE (Kd)	5.2	38.8		7760	211	205-217
	5.2-5.5	2				FREUNDLICH (Kf, N)	5.2	28.8	0.82		174	162-186
MODN	5.2-5.5	GRG	407	75.0	14999	LANGMUIR (KI, Q)	5.2	1.4	36.3		173	122-224
SANS	6.2-6.5	1	77	15.2	1900	LINÉAIRE (Kd)	6.1	11.9		1488	61	59-62
Dilito	6.2-6.5	2	85	16.8	2100	FREUNDLICH (Kf, N)	6.1	13.5	0.79	1400	77	74-79
MODN	6.2-6.5	GRG	92	18.2	2275	LANGMUIR (KI, Q)	6.1	0.2	80.3		76	57-105
AVEC	6.2-6.5	1	78	14.9	1863	LINÉAIRE (Kd)	6.1	16.7		2088	87	85-90
	6.2-6.5	2	95	18.1	2263	FREUNDLICH (Kf, N)	6.1	16.0	1.07		80	72-87
MODN	6.2-6.5	GRG	93	17.8	2226	LANGMUIR (KI, Q)	6.1	0.1	190.8		96	14-227
ÉTHODE	1, VOLUI	ME DE	PORE	ļ		1						
	2, BILAN			(CON P	n							
kG, OPTI	MISATIO	N DU F	'AKAN	1E I KE	K							

Jackson et al. (1984) ont démontré que les essais en colonne étaient moins reproductibles que les essais en cuvée. Aucun duplicata n'a été fait pour les essais en colonne. Plusieurs difficultés associées à la réalisation de l'essai en continu sur une longue période de temps peuvent limitées la représentativité d'un résultat unique.

5.3 COMPARAISON ENTRE LES VALEURS DE COEFFICIENT DE PARTAGE CARBONE ORGANIQUE SÉDIMENTAIRE/EAU (K_{oc}) ET CELLES PROVENANT DE LA LITTÉRATURE

Il est intéressant de comparer les valeurs de coefficient de partage (sol et carbone organique) obtenues pour le PCP avec celles de la littérature: ces valeurs sont regroupés au tableau 7. Le caractère acide du PCP lui confère une adsorption très variable selon le pH. L'interaction spécifique avec le carbone organique sédimentaire est fonction du pH (Schellenberg et al., 1984). Les valeurs obtenues dans cette étude sont inférieures à celles de Schellenberg et al. (1984) mais supérieures à celles de Lee et al. (1990) et de Seip et al. (1986). Les variations importantes obtenues dans l'estimation de K_{oc} montrent bien la difficulté de caractériser l'adsorption du PCP qui est sensible à plusieurs conditions du système, dont:

- pH
- interactions entre la forme ionisée de PCP et les autres solutés
- complexation avec cations et/ou la MODN
- nature des cations
- nature de la MODN
- force ionique du milieu aqueux
- nature du carbone organique sédimentaire
- interactions avec les argiles et les hydroxydes
- température

5.4 INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE DISSOUTE NATURELLE

Les essais en cuvée ont permis d'évaluer l'effet de la MODN sur l'adsorption du PCP pour trois valeurs de pH. Aucun essai n'a montré une diminution de l'adsorption comme le propose la littérature pour divers contaminants hydrophobes. L'adsorption était, au contraire, augmentée de façon statistiquement significative de 29% et 40% en présence de MODN pour les deux valeurs de pH de 5.4 et 6.1. Le processus d'adsorption ne se comportait pas selon les hypothèses voulant qu'un complexe PCP-MODN soit davantage hydrophile avec une mobilité accrue dans le sol pour le PCP.

		BLEAU 7					
VALE	EURS DE Kd ET DE K∞ DU POUR UN DOMAINE					KE	
RÉFÉRENCE	ТҮРЕ	% C org.	pH*	FORCE	ТҮРЕ	Kd	Koc
	DE SOL			IONIQUE	D'ESSAI		
		0.5	5.2	0.02**	CUVÉE	37.5	7500
ÉTUDE	AQUIFERE	0.8	5.4	0.02**	CUVÉE	42.7	5338
ACTUELLE	SABLE 99.9%	0.8	6.1	0.02**	CUVÉE	11.9	1488
		0.5	5.2-5.5	0.02**	COLONNE	41.1	8220
2 8 8		0.8	6.2-6.5	0.02**	COLONNE	18.2	2275
	SABLE 96%, ARGILE 1.8%	0.39	>7	0.01	CUVÉE	1.27	326
	SABLE 96%, ARGILE 1.8%	0.39	>7	0.08	CUVÉE	2.06	528
	SABLE 91.6%, ARGILE 4.2%	0.78	5.3	0.003	CUVÉE	16.11	2065
LEE ET AL. 1990			5.08	0.015	CUVÉE	23.59	3024
	SABLE 29.6%, SILT 40.9%		7.5	0.003	CUVÉE	20.37	597
	ARGILE 29.5%	3.41	7.3	0.015	CUVÉE	28.61	839
	SABLE 88.6%, ARGILE 2%	0.22	6.69	0.013	CUVÉE	1.96	890
			6.65	0.015	CUVÉE	2.42	1100
SEIP ET AL. 1986	SOL FORESTIER						
	SABLE 97.3%, ARGILE 0.5%	0.2	5.6		COLONNE	1.84	920
	SÉDIMENT DE LAC						
CHELLENBERG	SILT ET ARGILE 100%	9.4	6		CUVEE	330	3510
ET AL. 1984	SILT ET ARGILE 100%	9.4	7		CUVEE	110	1170

^{*:} POUR L'ÉTUDE ACTUELLE, LES VALEURS DE pH SONT CELLES OBTENUES A LA SORTIE DES COLONNES ET A LA FIN DES ESSAIS A L'ÉQUILIBRE

Les essais en colonne ont permis d'étudier l'effet de la MODN à pH=6.2-6.5. En considérant que la méthode du bilan de masse est la plus valable pour estimer le facteur retard, et donc K_d ou K_{oc} , l'adsorption du PCP dans le sol en présence de MODN a été augmentée: on obtient une promotion de la valeur de K_{oc} de 9.3% en présence de MODN. La tendance était la même que celle obtenue lors des essais en cuvée à pH=5.4 et 6.1, soit une promotion de l'adsorption en présence de MODN. Cependant, ce résultat n'est pas confirmé si les courbes de fuite sont analysées selon la méthode du nombre de volumes de pore et selon celle de l'optimisation qui utilise l'équation analytique du transport. Dans ces deux derniers cas, les coefficients de partage (avec et sans MODN) étaient similaires compte tenu de la précision des déterminations. L'absence de duplicata limite la valeur statistique et l'extrapolation, aux conditions de terrain, des résultats obtenus par les essais de transport en colonne de sol. D'autre part, l'ion pentachlorophénate comptait pour plus de 75% à 97% du PCP total dissous dans la gamme de pH utilisée lors de cette

^{**:} FORCE IONIQUE CALCULÉE D'APRES LA RELATION EMPIRIQUE DE GRIFFIN ET JURINAK (1973)

étude. En milieu acide (pH inférieur à 4), le PCP est principalement sous forme non-dissocié et l'effet de la MODN pourraît être différente de celle obtenue dans la présente étude.

La promotion de l'adsorption du PCP en présence de MODN, qui a été observée pour deux systèmes en cuvée et par un essai de transport en colonne à pH = 6.2-6.5 (en utilisant la méthode du bilan de masse), correspond aux résultats des travaux de Fabre (1990) qui a montré une augmentation de l'adsorption du PCP sur charbon actif et sur différents sols en présence d'acides fulviques dissous provenant d'eau de surface. La mesure de la solubilité apparente (à saturation) du PCP en présence d'acides fulviques et humiques dissous et la détermination du coefficient de partage carbone organique dissous-eau, K_{cod} (Carter et Suffet, 1983) montraient que le PCP était significativement complexé par la MODN. Une importante augmentation de la solubilité apparente du PCP était observée avec une élévation du pH.

La complexation du PCP avec des acides fulviques et humiques dissous a ainsi déjà été démontrée. Contrairement à ce qui aurait été anticipé, nous observons dans certains systèmes de notre étude, une adsorption globale en présence de MODN (PCP libre et complexé) plus grande qu'en absence de MODN (PCP libre seulement). Des essais additionnels (en cuvée et en colonne, avec et sans MODN) devraient être réalisés à différentes valeurs de pH et à différentes forces ioniques afin de caractériser les conditions pour lesquelles l'effet de la MODN est significative. Avec une meilleure définition des conditions favorisant l'augmentation de l'adsorption, l'élucidation des mécanismes de cette adsorption pourrait être davantage approchée.

Une interprétation précise des mécanismes d'adsorption ne peut être actuellement réalisée. Alors qu'il existe divers éléments de réponse pour expliquer un effet non prévu à priori, les résultats obtenus sont intéressants puisqu'ils permettent de tirer certaines conclusions:

- Avec les systèmes utilisés, la présence de MODN n'augmente pas la mobilité du PCP dans le sol.
- Au contraire, ce co-soluté organique naturel favorise dans certaine conditions l'adsorption du PCP sur le sol lorsqu'il est principalement sous la forme dissociée.

- La complexation d'un contaminant hydrophobe et ionisable avec les cosolutés d'une eau souterraine chargée en MODN ne va pas nécessairement dans le sens d'une augmentation de la mobilité du contaminant.
- La différence d'hydrophobicité entre l'espèce PCP-libre et le complexe PCP-MODN, de même que le principe d'une adsorption au sol associée exclusivement au carbone organique sédimentaire, sont peut-être une approche incomplète pour décrire l'adsorption de composés hydrophobes ionisés en présence d'une eau naturelle présentant une composition organique diverse et différents sels minéraux.

CHAPITRE 6 - CONCLUSION

CHAPITRE 6 - CONCLUSION

L'effet de la MODN sur l'adsorption et le transport du PCP en colonne de sol a été étudié dans l'optique de la migration du contaminant en milieu poreux. L'eau souterraine et le sol provenaient d'un aquifère de surface (nappe libre). La MODN de l'eau souterraine a été concentrée par ultrafiltration. Les deux fractions (avec et sans MODN) étaient représentatives d'une eau souterraine faiblement et fortement chargée en MODN. Seul l'azoture de sodium a été ajouté à l'eau souterraine, comme inhibiteur bactérien: aucune solution tampon n'a été utilisée. Le processus d'adsorption a été étudié avec des essais en cuvée (cinétique et à l'équilibre) et en colonne de sol, tous réalisés dans un domaine de pH représentatif de celui de l'eau souterraine (pH = 5-7). Tous ces essais ont été réalisés en parallèle avec les deux fractions d'eau souterraine, respectivement avec et sans MODN. Les conditions d'équilibre de l'adsorption ont été déterminées à partir des essais cinétiques. L'adsorption à l'équilibre a été étudiée en cuvée et en colonne de sol. Les isothermes ont permis de caractériser l'adsorption avec les coefficients de partage sol/eau (K_d) et de carbone organique sédimentaire/eau (K_{oc}). D'autre part, on a vérifié la conformité entre les résultats de l'adsorption et les isothermes nonlinéaires (Freundlich avec N différent de 1 et Langmuir). Les courbes de fuite ont permis de déterminer le facteur retard et le coefficient de partage K_d pour le PCP selon trois méthodes: nombre de volumes de pore pour obtenir $C/C_0 = 0.5$ (utilisation d'un traceur); bilan de masse, et une optimisation des mesures avec une solution analytique pour l'équation uni-dimensionnelle du transport.

Le temps d'obtention d'un pseudo-équilbre du processus d'adsorption pour tous les essais était atteint en moins d'une heure. Les systèmes avec MODN ne présentaient pas de cinétique d'adsorption pour le PCP différente des systèmes sans MODN, ceci pour les deux pH étudiés. Tous les résultats des essais en cuvée étaient bien représentés par des isothermes linéaires, quoique les modèles linéaires avec ordonnée à l'origine non-nulle, Freundlich et Langmuir ont également été utilisés avec une capacité équivalente à reproduire les résultats obtenus. Les essais en cuvée (à l'équilibre) réalisés à pH=5.2, réalisés avec une gamme de concentration en PCP de 30 μ g L⁻¹ à 200 μ g L⁻¹, ont montré aucun effet notable de la MODN sur l'adsorption du PCP, avec une valeur de K_{oc} de 7500 (sans MODN) et 7760 (avec

MODN). A pH=5.4 et 6.1, avec une gamme de concentration ajoutée en PCP de 10 à 1000 µg L⁻¹, l'adsorption du PCP en présence de MODN était augmentée, avec des valeurs de K_{oc} de 5338 et 6888 à pH=5.4 (+29%), et de 1488 et 2088 à pH=6.1 (+40%), pour les systèmes sans et avec MODN. L'augmentation de l'adsorption était statistiquement significative pour ces deux systèmes alors que le système à pH=5.2 ne montrait aucun effet. La non-constance de l'effet de la MODN obtenue dans les essais d'adsorption à l'équilibre ne peut être ici clairement explicitée. Pour les essais en colonne, des difficultés techniques à pH = 5.2-5.5 ont forcé l'arrêt de l'injection de PCP avant l'atteinte du plateau de saturation à $C/C_0 = 1.0$. Une distribution verticale différente du pH et donc d'hydrophobicité pour le PCP (alimentation des deux colonnes à pH d'entrée différent pour obtenir une même valeur de pH à la sortie) dans les deux colonnes, a éliminé les interprétations possibles quant à l'effet de la MODN sur le transport du PCP. L'écart entre les deux facteurs retard (sans et avec MODN) calculés pour ce système provenait en grande partie de l'effet du pH. Dans ces conditions, les facteurs retard étaient de 364 et 407, correspondant à des coefficients de partage K_{oc} de 8210 et 14999 pour les systèmes sans et avec MODN. L'effet du pH était nettement prédominant. A pH=6.2-6.5, les conditions de pH pour les deux colonnes étaient très voisines. Les facteurs retard étaient de 85 et 95, correspondant à des valeurs de K_{oc} de 2100 et 2263, respectivement (promotion de l'adsorption de 9.3%). Les pourcentages de récupération, établis à l'aide des courbes de fuite complètes d'adsorptiondésorption, étaient de 96 et 103% pour les systèmes sans et avec MODN. La réversibilité de l'adsorption était complète, et la solution analytique d'Ogata et Banks (1961) représentant le transport uni-dimensionnel avec un processus d'adsorption à l'équilibre et linéaire était apte à représenter les observations expérimentales (montée et descente des courbes de fuite).

La présence de MODN ne diminuait pas l'adsorption du PCP sur le sol comme proposé dans la littérature pour d'autres contaminants hydrophobes. Les résultats ont démontré que l'adsorption était plutôt significativement augmentée en présence de MODN. Peu d'éléments de réponse sont disponibles pour expliquer ce résultat qui n'a pas été obtenu dans tout les systèmes étudiés. Les essais de transport en colonne de sol ont montré un effet similaire, seulement dans le cas utilisant la méthode d'interprétation du bilan de masse. Des travaux

supplémentaires seraient nécessaires afin de caractériser les processus d'adsorption agissant en présence de MODN. Le choix d'utiliser de l'eau souterraine, dans laquelle la matière organique dissoute était difficile à caractériser, ajoute au degré de difficulté dans l'interprétation des résultats. Le PCP est un composé ionisable, qui était principalement sous la forme dissociée dans les conditions expérimentales employées. Les interactions avec le milieu aqueux sont plus complexes dans ces conditions que lorsque le PCP est non dissocié (dans ce dernier cas, une partition hydrophobique simple). D'autres travaux (Fabre, 1990) ont montré des résultats semblables avec une promotion de l'adsorption du PCP en présence de différentes sources de matière organique dissoute. L'adsorption du PCP n'est peut-être pas exclusivement de nature hydrophobique, suite à l'existence de deux espèces (dissociée et non dissociée), et la partition peut ne pas être exclusive au carbone organique sédimentaire du sol. Plusieurs facteurs doivent être pris en considération avec les composés ionisables, comme l'origine et la réactivité de la matière organique dissoute et sédimentaire, la composition ionique de la phase aqueuse, la force ionique, le pH, les hydroxydes et les argiles. Le seuil d'hydrophobicité minimum pour obtenir un effet significatif de la MODN n'a pas été clairement précisée puisque l'effet de la MODN dans la présente étude n'a pas été constante, d'autant plus que l'effet mesuré vient à l'encontre de l'effet anticipé.

Le paramètre qui contrôle l'adsorption du PCP dans les sols est le pH, l'adsorbabilité étant très variable dans la gamme de pH de 5 à 8. Des conditions acides vont favoriser l'adsorption du PCP sur le sol. Dans l'étude actuelle, l'effet de la MODN était faible. Considérant que les concentrations en MODN sont généralement inférieures à 10 mg L-1 dans la partie supérieure de la zone nonsaturée et à 1 mg L-1 dans les aquifères, la complexation MODN-PCP ne devrait pas influencer significativement la mobilité du PCP. Dans une perspective de transport dans le milieu souterrain, le gradient hydraulique, la perméabilité du sol et le pH de l'eau demeureraient les trois principaux facteurs affectant la mobilité du contaminant. Le PCP est utilisé à profusion comme agent de préservation du bois, et cette pratique est responsable des concentrations mesurées dans plusieurs systèmes de l'environnement. Des études sur l'adsorption et la dégradation sont indispensables afin de caractériser la mobilité et la persistance dans le sol de produits organiques synthétiques comme le PCP.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- ASA. 1981. Chemistry in the environment. Proceedings of a symposium. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. Special publication number 40: 259 p.
- Bengtsson, G., C.G. Enfield and R. Lindqvist. 1987. Macromolecules facilitate the transport of trace organics. Sci. Total Environ., 67: 159-164.
- Belgin M. S. 1985. Analytical models for solute transport. Holcomb Research Institute, Indianapolis.
- Carter, C.W. and I.H. Suffet. 1982. Binding of DDT to dissolved humic materials. Environ. Sci. Technol., 16: 735-740.
- Cheng, H.H. 1990. Pesticides in the soil environment: Processes, Impacts and modeling, SSSA Book series 2. Soil Sci. Soc. Am. Inc., 530 p.
- Chen Hsin, L. 1988. Biodegradation of selected phenolic compounds in a simulated sandy surficial Florida aquifer, Doctor of philosophy, Florida University, 182 p.
- Chen Y., N. Senesi and M. Schnitzer. 1977. Information provided on humic substances by E₄/E₆ ratios. Soil Sci. Soc. Am. J., 41: 352-358.
- Chiou, T.C., R.L. Malcolm, T.I. Brinton and D.E. Kile. 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. Environ. Sci. Technol., 20: 502-508.
- Environnement Canada. 1985. Contaminant hydrogeology of toxic organic chemicals at a disposal site, Gloucester Ontario, National Hydrology Research Institute, Inland Waters Directorate, 114 p.
- Enfield, C.G., G. Bengtsson and R. Lindqvist. 1989 Influence of macromolecules on chemical transport. Environ. Sci. Technol., 23: 1278-1286.
- Fabre, B. 1990. Influence de la nature des sols et de la matière organique sur l'adsorption des pesticides. Conséquences pour la pollution des nappes souterraines. Thèse de Docteur de l'Université de Poitiers, N° d'Ordre: 381, 124 p.
- Fabre, B., J. Ayele, M. Mazet et P. Lafrance. 1990. Adsorption du pentachlorophénol sur divers matériaux. Influence de co-adsorbats organiques (substances humiques et lindane). Rev. Sci. Eau., 3:277-292
- Fu, J.W. and R.G. Luthy. 1986. Effect of organic solvent on sorption of aromatic solutes onto soils. J. Environ. Engin., 112: 346-366.

- Gauthier, T.D., E.C. Shane, W.F. Guerin, W.R. Seitz and C.L. Grant. 1986. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials. Environ. Sci. Technol., 20: 1162-1166.
- Gauthier, T.D., W.R. Rudolf Seitz and C.L. Grant. 1987. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene K_{∞} values. Environ. Sci. Technol., 21: 243-248.
- Griffin, R.A. and J.J. Jurinak. 1973. Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. Soil Sci., 116:26-30
- Hassett, J.P. and M.A. Anderson. 1982. Effects of dissolved organic matter on adsorption of hydrophobic organic compounds by river-and-sewage-borne particles. Water Res., 16: 681-686.
- Isaacson, P.J. and C.F. Frink. 1984. Nonreversible sorption of phenolic compounds by sediment fractions: the role of sediment organic matter. Environ. Sci. Technol., 18: 43-48.
- Jackson, D. R., B.C. Garrett and T.A. Bishop. 1984. Comparison of batch and column methods for assessing leachability of hazardous waste. Environ. Sci. Technol., 18: 668-673.
- Johnson, R.L., S.M. Brillante, L.M. Isabelle, J.E. Houck and J.F. Pankow. 1985. Migration of chlorophenolic compounds at the chemical waste disposal site at Alkali lake, Oregon 2. Contaminant distribution, transport, and retardation. Groundwater, 23: 652-666.
- Kaiser, K.L.E. and I. Valdmanis. 1982. Apparent octanol/water partition coefficient of pentachlorophenol as a function of pH. Can. J. Chem., 60: 2104-2106.
- Karickhoff, S.W. 1984. Organic pollutant sorption in aquatic systems. J. Hydraulic Engin., 6: 707-735.
- Lafrance, P., J.P. Villeneuve, M. Mazet, J. Ayele and B. Fabre. 1991. Organic compounds adsorption onto activated carbon: the effect of association between dissolved humic substances and pesticides. Environ. Pollut., 72: 331-344.
- Lafrance, P. and M. Mazet. 1989. Adsorption of humic substances in the presence of sodium salts. J. Am. Water Works Assoc., 4: 155-161.
- Lafrance, P., O. Banton, P.G.C. Campbell and J.P. Villeneuve. 1990. A complexation-adsorption model describing the influence of dissolved organic matter on the mobility of hydrophobic compounds in groundwater. Wat. Sci. Tech., 22: 15-22.

- Lee, L.S., P.S.C. Rao, P. Nkedi-Kizza and J.J. Delfino. 1990. Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water systems. Environ. Sci. Technol., 24: 654-661.
- Lyman, W.J., W.F. Reehl and D.H. Rosenblatt. 1982. Handbook of Chemical Property Estimation Methods, Mc Graw-Hill Book Company, p. 4-1 4-33.
- Malcolm, R.L. and P. MacCarthy. 1986. Limitations in the use of commercial humic acids in water and soil research. Environ. Sci. Technol., 20: 904-911.
- McCarthy, J.F. and B.D. Jimenez. 1985. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic materials: Binding and dissociation. Environ. Sci. Technol., 19: 1072-1076.
- McGinnis, G.D. 1987. Potentiel for migration of hazardous wood treating chemicals during land treatment operations Final Technical Report. U.S. Department of Commerce. Project G1234-03, 122 p.
- Ministère de l'Environnement du Québec, Direction des communications et de l'éducation. 1988. L'environnement au Québec. 95 p.
- Neter, J., W. Wasserman and M.H. Kutner. 1989. Applied linear regression models, Irwin, Homewood Illinois, 364-369.
- Nkedi-Kizza, P., P.S.C. Rao and A.G. Hornsby. 1987. Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils. Environ. Sci. Technol., 21: 1107-1111.
- Ogata, A. and R.B. Banks. 1961. A solution of the differential equation for longitudinal dispersion in porous media. Prof. Pap. 411-A, U.S. Geol. Survey, 7 p.
- Patterson, R.J. and H.M. Liebscher. 1987. Laboratory simulation of pentachlorophenol / phenate behaviour in a alluvial aquifer. Water Pollut. Res. J. Canada, 22: 147-155.
- Poirier, M.A., B.R. Bordelon and J.L. Laseter. 1972. Adsorption and concentration of dissolved Carbon-14 DDT by coloring colloids in surface waters. Environ. Sci. Technol., 20: 1013-1035.
- Schellenberg, K., C. Leuenberger and R.P. Schwarzenbach. 1984. Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. Environ. Sci. Technol., 18: 752-657.
- Seip, H.M., J. Alstad, G.E. Carlberg and K. Martinsen. 1986. Measurement of mobility of organic compounds in soils. Sci. Total Environ., 50: 87-101.

- Spurlock, F.C. and J.W. Biggar. 1990. Effect of naturally occurring soluble organic matter on the adsorption and movement of simazine [2-chloro-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine]in Hanford sandy loam. Environ. Sci. Technol., 24: 736-741.
- Statistical Graphics corporation, 1989. STATGRAPHICS v. 4.0, Statistical graphics system ISBN 0-926683-06-3, U.S.A..
- Sylvestein, R.M. 1970. Spectrometric identification of organic compounds. Am. Chem. Soc. ACS film courses, 63 p.
- Thurman, E.M. and R.L. Malcolm. 1981. Preparation isolation of aquatic humic substances. Environ. Sci. Technol., 15: 463-466.
- Thurman, E.M., 1985. Organic Geochemistry of Natural Waters. M. Nijhoff and W. Junk (Pub.), Dordrecht, The Netherlands. 497 p.
- Wershaw, R.L., P.J. Burcar and M.C. Goldberg. 1969. Interaction of pesticides with natural organic material. Environ. Sci. Technol., 3: 271-273.
- Westall, J.C., C. Leuenberger and R.P. Schwarzenbach. 1985. Influence of pH and ionic strength on the aqueous-nonaqueous distribution of chlorinated phenols. Environ. Sci. Technol., 19: 193-198.

CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU SOUTERRAINE

CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU

PARAMETRES GÉNÉRAUX

EAU SOUTERRAINE D'ORIGINE, AVANT ULTRAFILTRATION NE CONTENANT PAS DE NaN3 ANALYSES STANDARD D'EAU POTABLE (Ministère de l'Environnement du Québec) DATE D'ECHANTILLONNAGE

DATE D ECHANTICEON MACE							
<u>PARAMETRES</u>	MOYENNE	06/06/90	25/09/90	02/10/90	12/11/90		
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)		
ACIDITÉ CaCO3	<1	<1	<1	<1	<1		
ALCALINITE CaCO3	16.5	17	16	17	16		
CONDUCTIVITE (µS/cm)	131.8	136	138	125	128		
COULEUR (UTM)	16.0	10	11	30	13		
pН	6.4	6.4	6.2	6.5	6.5		
SOLIDES DISSOUS	75.0	73	84	72	71		
CHLORURE	8.8	12	8	8	7		
SULFATE	11.9	13	8.5	13	13		
BICARBONATE	16.5	17	16	17	16		
CARBONATE	<1	<1	<1	<1	<1		
POTASSIUM	2.5	2.4	2.9	2.3	2.3		
SODIUM	4.5	4.9	4.3	5	3.9		
MAGNESIUM	1.8	1.7	1.9	1.7	1.7		
CALCIUM	15.4	15.3	15.8	15.8	14.7		
NITRITES+NITRATES (NO3	1.8	3	<1	<1	4.3		
CARBONE ORG. DISSOUS	4.2	6	2	6.1	2.5		

METAUX

ANALYSE D'EAU SOUTERRAINE: FILTRAT ET CONCENTRÉ AVEC NaN3 0.1% AJOUTÉ ANALYSE PAR ICP (spectrophotomètre d'émissison atomique à plasma, méthode INRS-Eau)

	DATE D'ÉCHANTILLONNAGE								
		06/06/90			02/10/90				
	EAU			EAU					
<u>METAUX</u>	D'ORIGINE	FILTRAT	CONCENTRÉ	D'ORIGINE	FILTRAT	CONCENTRÉ			
	(μg/L)	$(\mu g/L)$	(μg/L)	(μg/L)	$(\mu g/L)$	$(\mu g/L)$			
Al	103	<50	258	123	<50	294			
As				<50	<50	<50			
Ca	16730	10210	26510	20670	15000	28500			
Cd	105	175	<50	<50	<50	<50			
Cr	<50	<50	<50	<50	<50	<50			
Cu	111	<50	278	477	140	942			
Fe	215	<50	538	123	<50	268			
Mn	532	594	438	<50	<50	<50			
Ni	<50	<50	<50	<50	<50	<50			
Pb	<50	<50	<50	<50	<50	<50			
Zn	692	900	379	252	217	300			
С	15276	9280	24270	ΔL.					
P	3820	5002	2047	m-					
S	8741	3761	16210	ш					

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DU MATÉRIEL ET DES MÉTHODES UTILISÉES

MATERIEL

- Produits chimiques

Le contaminant était un mélange de pentachlorophénol non marqué ou froid (PCP) et de PCP marqué au ¹⁴C ou chaud (¹⁴C-PCP) avec une activité spécifique de départ de 11.9 mCi mmol⁻¹ (Sigma Chemicals). Le degré de pureté était >98% et ont été utilisés tels que reçus. Une solution-mère était fabriquée dans un erlenmeyer en verre de 1.5 L à une concentration de 5 mg L⁻¹. A partir de cette solution, des dilutions ont été effectuées pour obtenir les concentrations désirées dans les différents essais. Le mélange chaud-froid a été réalisé de façon à obtenir une limite de détection d'environ 0.5 μg L⁻¹, par comptage à scintillation liquide. Le liquide à scintillation utilisé pour le comptage du ¹⁴C-PCP était l'Aquasol II (Dupont). Les deux solvants utilisés pour les lavages des récipients étaient l'hexane et l'acétone (Baxter). L'acide chlorydrique et l'hydroxyde de sodium (Baxter) étaient utilisés pour les ajustements de pH des solutions. L'azoture de sodium NaN₃ (Fisher) a été utilisé comme inhibiteur bactérien. Aucune solution tampon n'a été utilisée.

- Sol et eau souterraine

Le sol et l'eau souterraine proviennent d'un site situé près de la municipalité de Pont-Rouge, à 50 km à l'ouest de Québec. L'endroit était situé sous un couvert forestier adjacent à des terres agricoles et à une ligne électrique haute-tension d'Hydro-Québec. Le site ne présentait pas de contamination particulière apparente: il a fourni un matériau représentatif d'un aquifère situé près de la surface.

Le sol, échantillonné avec une pelle manuelle (état remanié) à une profondeur de 60 - 80 cm, est un sable Morin. La section interceptée était composée d'un mélange des horizons B et C mal différenciés. Le sol est constitué de sable (93.5% passant 2 mm) avec des traces de gravier (6.4% retenu sur 2 mm) et présente moins de 0.1% de silt et d'argile (passant $53~\mu$ m). Le gravier a été enlevé et les expériences ont été réalisées avec la fraction restante contenant plus de 99.9% de sable avec un contenu en carbone organique variant entre 0.5% et 0.8%.

L'eau souterraine échantillonnée sur le site constituait une eau potable de bonne qualité utilisée à des fins domestiques. L'eau était captée par un réseau de

drains souterrains sub-horizontaux enfouis entre 50 et 80 cm sous la surface et emmagasinée dans un réservoir protégé de surface. L'aquifère est composé d'un sable (décrit plus haut) avec la présence d'une nappe libre affleurante aux drains. L'eau est relativement chargée en matière organique dissoute, avec 2 à 6 mg L⁻¹ en carbone organique dissous. L'eau est faiblement minéralisée, avec une conductivité électrique d'environ 120 μ S cm⁻¹ et un pH variant entre 6.2 et 6.5. Cinq (5) échantillonnages ont permis de récupérer 1200 L durant la période du 26 juin au 12 décembre 1990. Chaque cueillette d'eau d'environ 250 L, effectuée dans le réservoir, était immédiatement traitée par ultrafiltration en laboratoire. Un échantillon d'eau (sans traitement d'ultrafiltration) et filtré sur 0.4 μ m (membrane en polycarbonate) était acheminé au laboratoire du ministère de l'Environnement du Québec pour les analyses standard d'eau potable (voir annexe 1).

- <u>Technique de concentration de la matière organique dissoute naturelle</u> (MODN)

L'eau souterraine était filtrée à l'aide d'une membrane d'ultrafiltration G-20 (Desal) montée sur un système type osmose inverse. La membrane utilisée possédait une limite théorique de séparation des masses molaires de 1000. Elle était composée en 'thin-film-membrane' ficellée sur une base en polysulfone. Le système d'ultrafiltration permettait de concentrer la MODN à la concentration désirée d'environ 15 mg L⁻¹ en carbone organique dissous (COD), suite à un (1) ou deux (2) traitements, dépendemment de la concentration originale en MODN de l'eau souterraine. Le débit de traitement était d'environ 9 L min⁻¹. L'eau concentrée possédait une conductivité électrique de l'ordre de 150 à 200 µS cm⁻¹ et un pH inférieur de 0.1 à 0.2 unité à celui de l'eau souterraine d'origine. Le filtrat contenait moins de $0.1~\text{mg L}^{-1}$ en COD avec une conductivité de $80~\text{à}~120~\mu\text{S cm}^{-1}$ et un pH supérieur de 0.1 à 0.2 unité à celui de l'eau d'origine. L'efficacité de la séparation était fonction à la fois de la pression osmotique exercée sur la membrane, des concentrations initiales en MODN et de la température. Une pression osmotique de 1000 kPa a été utilisée de façon à reproduire le plus fidèlement possible le même type de fraction avec les 5 échantillonnages. L'azoture de sodium (NaN₃) était ajouté au filtrat et au concentré à une concentration de 0.1% comme inhibiteur bactérien, après l'ultrafiltration. Les deux fractions étaient ensuite conservées à une

température de 4 °C jusqu'à utilisation. Certains métaux ont été analysés dans les deux fractions avec et sans MODN (voir annexe 1) par spectrophotométrie d'émission atomique à plasma (ICP, Thermo-Jarell Ash, modèle scan 25).

MÉTHODES

- Lavage des contenants

Tous les contenants utilisés au cours des expérimentations sont en verre de Pyrex. Ils étaient lavés avec le savon Decon 75 (BDH) et rincés trois fois à l'eau déminéralisée, puis à l'hexane et à l'acétone.

- Eau déminéralisée

L'eau utilisée dans les différents systèmes est une eau déminéralisée.

- Mesure du pH et de conductivité électrique

Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un appareil Radiometer Copenhagen, modèle pH meter 26. L'appareil était calibré à tous les jours avec des solutions tampons standard. Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées à l'aide d'un appareil Radiometer Copenhagen, modèle CMD 2e, donnant des lectures en μ S cm⁻¹. L'appareil était également calibré de façon journalière.

- Analyse du 14C-PCP par comptage à scintillation liquide

5 ml d'Aquasol II et 5 ml de solution à analyser étaient déposés dans des vials en verre de 20 mL avec bouchon recouvert d'aluminium. La mise en vial se faisait immédiatement après l'obtention des solutions et le comptage était réalisé dans les 7 jours suivants. L'appareil de mesure est un compteur Rackbeta modèle 2020 (LKB). La radioactivité en phase gel était stable puisque des comptages ultérieurs de la radioactivité ne montraient pas de différence significative dans les résultats La durée de comptage des échantillons était réalisée de façon à ce que une des deux conditions suivantes soit satisfaite: comptage de 20 000 CPM ou durée de 10 minutes. Ainsi, l'erreur relative effectuée sur les échantillons était constante et était inférieure à 2%, sauf pour les échantillons ayant de très faibles activités. Des

blancs, composés d'eau déminéralisée, étaient utilisés de façon à mesurer le bruit de fond. Les résultats de comptage étaient corrigés pour l'atténuation du signal causée par le "quench" (voir annexe 4).

- Caractérisation de la MODN

Les concentrations en carbone organique dissous (COD) sont déterminées à l'aide de l'appareil Techicon Autoanalyzer II selon la méthode no: 410.1 du laboratoire INRS-Eau . La limite de détection était d'environ 0.1 mg L⁻¹. La concentration en COD était constante au cours du temps (analyses effectuées après 1 mois de conservation des échantillons). La mesure du rapport E_4/E_6 a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre DMS-200 (Varian) avec des cellules en quartz de 1 cm de trajet optique. Le rapport était déterminé en effectuant deux mesures ponctuelles de la densité optique en U.V. à des longueurs d'onde de 465 et 665 nm.

- Complexation PCP-MODN

La cinétique de complexation peut être mesurée pour des composés fluorescents par la méthode de Gauthier et al. (1986). Une solution de 10 mg L⁻¹ de PCP froid dans l'eau déminéralisée a fait l'objet d'une mesure de la fluorescence dans la bande de longueur d'onde d'émission de 220 à 580 nm, pour une bande de longueur d'onde d'excitation de 220 à 280 nm. Aucune réponse en fluorescence a été observée. D'ailleurs, le PCP n'est pas répertorié dans les index de composés organiques fluorescents. Suite à cette absence de réponse, la méthode de Gauthier et al. (1986) n'a pu être utilisée et la mesure indirecte de la cinétique de complexation PCP-MODN n'a pu être déterminée.

- Dissociation acide du PCP

Le même spectrophotomètre (DMS-200, Varian) et les cellules décrites auparavant ont été utilisées pour la mesure de l'absorbance en U.V. Un balayage du spectre de 200 à 260 nm a été réalisé pour 7 valeurs de pH comprises entre 2 et 10. La concentration en PCP froid des solutions (eau déminéralisée) était de 10 mg L^{-1} . Le pH était ajusté par l'ajout de quelques μL de HCl ou de NaOH, 1N.

- Cinétique de l'adsorption sur le sol

Tous les essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés à une température de 21 °C et pour une force ionique de 0.02. Un premier essai (avec et sans MODN) a été réalisé dans un erlenmeyer de 1 L. 500 mL de solution (50 µg L⁻¹ PCP) et 10 g de sol sec ont été mélangé: le pH initial était ajusté à 6.3 avec quelques μL de NaOH 1N. La solution était placée sur un agitateur à mouvement planaire horizontal (New Brunswick Scientific. Co. modèle G25) avec une vitesse de rotation de 200 RPM. Un échantillon de 6 mL (eau + sol en suspension) était prélevé périodiquement pendant 24 heures. La mesure du pH était effectuée sur chaque échantillon qui a été centrifugé durant 1 heure à 1000 RPM (sans filtration): 5 mL du surnageant étaient conservés pour l'analyse au compteur à scintillation liquide. Un deuxième essai cinétique complet (adsorption/désorption) a été réalisé à pH=5.4 dans les mêmes conditions (avec et sans MODN). Les prélèvements étaient réalisés aux mêmes fréquences que précédemment, avec la mesure semblable du pH, et ensuite les échantillons étaient filtrés sur une membrane en copolymère de PVC de porosité 0.4 μm. Pour la désorption, après l'établissement du plateau d'adsorption à pH=5.4, les suspensions ont été complètement filtrées et le sol restant (avec les filtres) a été de nouveau remis dans un volume de 500 mL de solution (avec et sans MODN) sans PCP. Une deuxième série de prélèvements successifs identiques à ceux dérits plus haut permettait la mesure de la désorption. Une solution supplémentaire contenant une activité connue en PCP a été filtrée sur une membrane 0.4 µm et l'activité de la solution filtrée était inférieure, le filtre retenant 15% du PCP. Les activités en PCP, des essais d'adsorption-désorption réalisé à pH = 5.4 et ayant été soumis à une filtration similaire, ont été corrigées pour cette perte sur filtre.

- Isothermes d'adsorption sur le sol

Les essais en cuvée ont été réalisés en deux séries distinctes, comme décrites au point 3.2.5. Les essais on été réalisés dans des tubes en verre de Pyrex de 50 mL avec des bouchons en verre ou en teflon. 30 mL de solution (pH ajusté par ajout de HCl 1N ou de NaOH 1N) étaient ajoutés au sol et agités manuellement pendant quelques secondes et le pH était à nouveau mesuré et corrigé si nécessaire. Les échantillons étaient ensuite agités à l'aide d'un agitateur Burrell "wrist action",

modèle 75 durant 20 à 24 heures à une température de 21 °C. Les échantillons ont été par la suite centrifugés durant 1 heure à 1000 RPM. 5 mL du surnageant non filtré était gardé pour l'analyse au compteur à scintillation liquide et le pH était mesuré dans la solution restante. Des petites variations ont été notées pour le pH: elles sont présentées à l'annexe 5. Des échantillons témoins contenant seulement les solutions (sans le sol) étaient ajoutés afin de contrôler les pertes. L'adsorption sur le verre était négligeable (voir les pourcentages de récupération à l'annexe 5). Le logiciel STATGRAPHICS version 4.0 a été utilisé pour évaluer les paramètres des isothermes d'adsorption.

- Essai de transport du PCP en colonne de sol

Les colonnes (avec et sans MODN) étaient en verre de pyrex, avec un diamètre intérieur de 6 cm et une longueur de 15 cm, constituées de deux sections de 7.5 cm de longueur chacune. Le sol était placé dans chaque demie-colonne qui ont été par la suite assemblées et retenues par un système de serre. Chaque extrémité de colonne permettait de brancher directement la tuyauterie. Les embouts de colonne avaient une forme arrondie, dans lesquels de la laine de verre était utilisée comme support pour le sol. Les colonnes étaient alimentées par une pompe péristaltique Masterflex. Dans tous les cas, l'alimentation était du bas vers le haut. Un seul arbre de commandement (alimentation des 2 colonnes à même pH en même temps) avec deux têtes d'entraînement permettaient d'obtenir des débits très voisins pour les deux colonnes. La tuyauterie était en silicone ou en norprène avec un diamètre intérieur de 0.762 mm. La tuyauterie devait être changée à environ tous les 15 jours. Les réservoirs d'alimentation contenaient 6 L de solution et étaient remplis périodiquement par une solution fraîche (fabriquée individuellement). Les activités spécifiques pour le ¹⁴C -PCP de la solution d'injection étaient mesurées à chaque renouvellement du réseau d'alimentation. Le montage était à l'abri de la lumière directe et les colonnes étaient recouvertes de papier d'aluminium afin de prévenir la photolyse et le développement microbiologique. La température était de 21 °C. L'azoture de sodium 0.1% (ajoutée aux solutions) permettait d'inhiber la biodégradation. Chaque colonne était préalablement mise à l'équilibre dans les mêmes conditions opératoires que durant l'injection de PCP et du lessivage (tableau 5), de façon à stabiliser à la sortie les conditions de pH, de conductivité électrique et

de concentration en MODN. Les échantillons étaient recueillis ponctuellement dans un récipient intermédiaire en verre. 5 mL étaient mis en vial pour un comtage à scintillation liquide subséquent. Une vérification de la rétention de sol sur membrane en polycarbonate de porosité 0.4 µm (mesure de la masse sèche du filtre avant et après filtration) a permis de déterminer que le lixiviat des colonnes ne contenait pas de matière en suspension. Ces échantillons n'ont donc pas fait l'objet d'une filtration ou d'une centrifugation. Les débits des deux colonnes réalisées à pH 5.2-5.5 ont été contrôlés durant les 17 premiers jours par un collecteur automatique de fraction à partir duquel il était possible de visualiser le remplissage constant des tubes. Avec un débit de 1 mL min-1, le système était stable et, suite à la lente sortie du PCP, le collecteur a été enlevé au profit d'un échantillonnage ponctuel. Le débit a été par la suite vérifié et corrigé si nécessaire par une calibration manuelle hebdomadaire. Le débit était mesuré pour une période de 10 minutes à l'aide d'un cylindre gradué et une correction était apportée comme suit: changement de la section de tuyau affecté par les têtes d'entraînement lorsqu'une seule colonne avait un débit incorrect ou correction du débit à la pompe lorsque les deux colonnes présentaient une déviation similaire. Pour les colonnes réalisées à pH 6.2-6.5, la vérification du débit a été effectuée journalièrement et manuellement: une rotation de la tuyauterie avec les deux têtes permettait d'uniformiser les débits. Ces derniers étaient moins stables dans ces essais, avec une détérioration accrue de la tuyauterie au niveau des galets d'entraînement. Même en présence d'un seul arbre de commandement, les deux têtes d'entraînement ne transféraient pas exactement le même débit. Les variations des débits des deux colonnes à pH 6.2-6.5 sont regroupés à l'intérieur d'un tableau à la fin de la présente annexe.

Des essais de tracage au chlorure ont été effectués sur chaque colonne après avoir obtenue la courbe de fuite complète pour le PCP. Une solution de 500 mg L⁻¹ en ion chlorure était préparée avec l'eau avec et sans MODN. Un erlenmeyer de 500 mL était utilisé comme réservoir d'alimentation. Les débits étaient de 60 et 108 mL/h lors de la réalisation des essais pour les valeurs de pH de 5.2-5.5 et de 6.2-6.5, respectivement. L'effluent était récupéré par un collecteur de fraction automatique réglé pour une prise d'échantillons en continu, chaque échantillon recupérait l'effluent pendant une période de 10 minutes. Ces

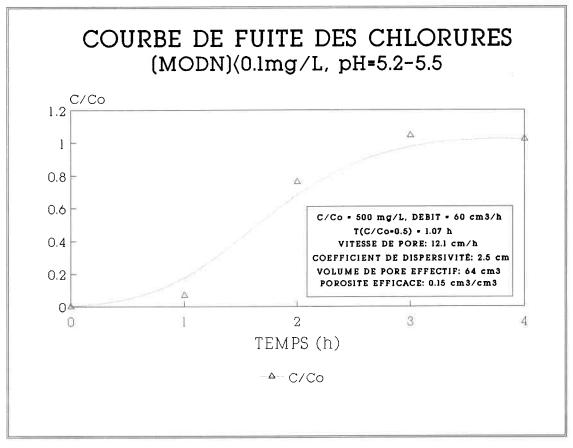
échantillons était ensuite dilués avec de l'eau déminéralisée par des facteurs variant entre 5 et 100, de façon à obtenir une concentration pour l'analyse inférieure à 6 mg L⁻¹. Les échantillons ont été analysés par chromatographie ionique avec un appareil Dionex Auto Ion System 12 Analyser: les numéros de la pré-colonne, de la colonne et du surpresseur étaient, respectivement, HPIC-AG3, HPIC-ISA et AMMS-1.

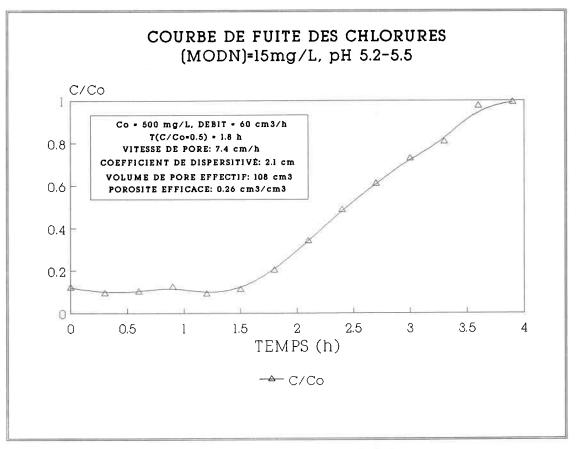
Après les essais de traçage au chlorure pour les deux colonnes à pH 6.2-6.5, la quantité de 14C-PCP résiduelle liée irréversiblement au sol a été évaluée. 5 g de sol de chaque colonne a été finement broyé avec un pilon de porcelaine et ensuite mis en vial avec 5 mL d'Aquasol II. La solution en phase en gel permettait de garder en suspension la quantité de sol, malgré une turbidité élevée. L'activité résiduelle du ¹⁴C-PCP a été mesurée par comptage à scintillation liquide. Une courbe de correction, utilisant l'ajout du standard 14C-hexadécane, a été réalisée de la même façon que pour les analyses de ¹⁴C-PCP en phase dissoute, de façon à corriger pour la perte d'efficacité de lecture qui se situait autour de 15% ("quench" important, car la solution était turbide).

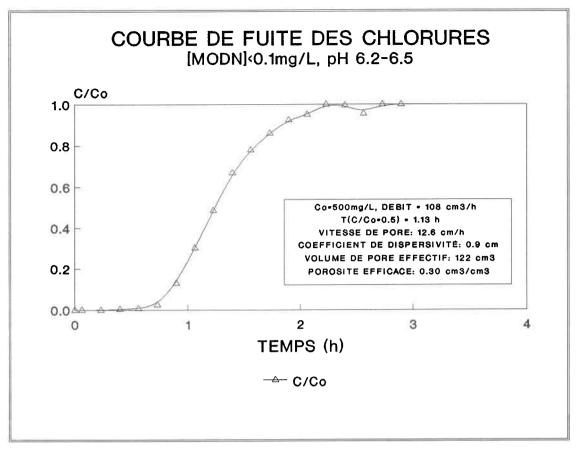
CALCUL DES DEBITS AU COURS DU TEMPS

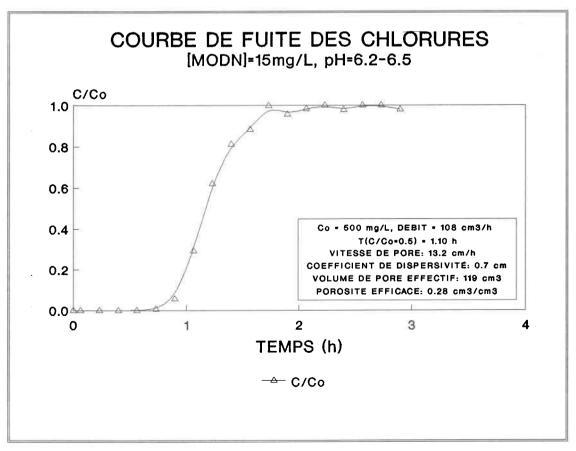
	COLONI	NE SAN	s MODi	1	COLONNE AVEC MODN				
		H = 6.2 -					H = 6.2 -		
TEMPS	DUREE	DEBIT		VOLUME	TEMPS	DUREE	DEBIT		VOLUME
h	h	cm3/min	cm3/h	cm3	h	h	cm3/min	cm3/h	cm3
0-47	47	1.60	96	4512	0-47	47	1.6	96	4512
47-118	71	1.46	88	6220	47-118	71	1.46	88	6220
118-179	61	1.64	98	6002	118–179	61	1.64	98	6002
7.5 jrs	179	1.56	93	16734	7.5 jrs	179	1.56	93	16734
179-227	48	2.24	134	6451	179–227	48	2.24	134	6451
227-270	43	2.21	133	5702	227-270	43	2.21	133	5702
11.3 jrs	91	2.23	134	12153	11.3 jrs	91	2.23	134	12153
						4-	4.70	407	4000
270-285	15	1.78	107	1602	270-285	15	1.78	107	1602
285-317	32	2.08	125	3994	285-317	32	2.08	125	3994
317–330	13	1.70	102	1326	317–330	13	1.7	102	1326
330-402	12	1.89	113	1361	330-408	12	1.89	113	1361
402-430	28				408-452	44			
430-474	44				18.8 jrs	116	1.68		
19.7 jrs	144	1.92							
474-499	25	1.56	94	2340	452-477	25	1.56	94	2340
499-524	25	1.75	105	2625	477-502	25	1.75	105	2625
524-554	30	1.67	100	3006	502-532	30	1.72	103	3096
23.1 jrs	80	1.66	100	7971	22.2 jrs	80	1.68	101	8061
554-594	40	2.23	134	5352	532-572	40	2.19	131	5256
24.8 jrs					23.8 jrs				
594-615	21	1.58	95	1991	572-593	21	1.58	95	1991
615-639	24	1.63	98	2347	593-617	24	1.63	98	2347
639-671	32	1.67	100	3206	617–648	31	1.75	105	3255
671-690	19	1.81	109	2063	648-668	20	1.81	109	2172
690-717	27	1.90	114	3078	668-695	27	1.85	111	2997
717–741	24	1.84	110	2650	695-719	24	1.7	102	2448
741-766	26	1.63	98	2543	719–744	25	1.73	104	2595
766-786	20	1.63	98	1956	744-763	10	1.79	107	1074
786-809	23	1.95	117	2691	763-787	24	1.88	113	2707
809-831	22	1.74	104	2297	787-809	22	1.63	98	2152
831-838	7	1.78	107	748	809-816	7	1.78	107	748
34.9 jrs	245	1.74	104	25570	34 jrs	235	1.74	104	24485

COURBES DE FUITE DU TRACEUR CHLORURE









COMPTAGE DU 14C-PCP: COURBES DE CORRECTION POUR LE "QUENCH"

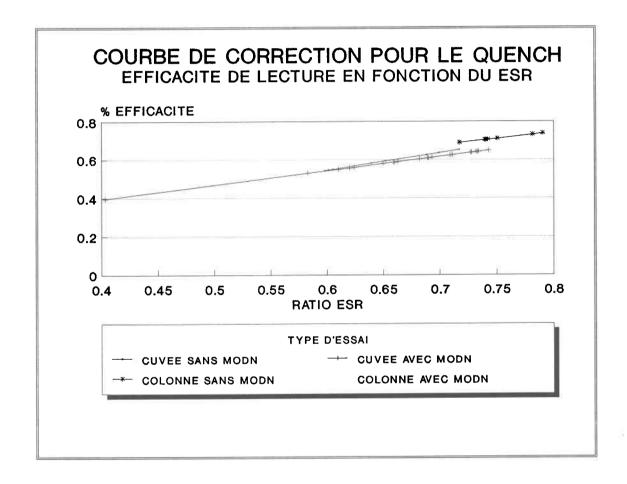
La lecture du comptage à scintillation liquide permet d'obtenir un compte en CPM (comptes par minute). La perte de lecture due au "quench" doit être quantifiée afin de corriger la lecture pour obtenir la vraie activité en DPM (désintégrations par minute). L'atténuation du signal est en grande partie reliée à la composition de la solution. Des agents "quenchants" comme des matières colorantes (MODN) provoquent une diminution du signal. Dans l'étude actuelle, les essais d'adsorption en cuvée (équilibre et cinétique) et ceux de transport en colonne (chacun avec et sans MODN) produisaient des solutions à analyser de compositions diverses . La différence entre l'efficacité de lecture des divers essais était faible, mais une correction a été effectuée spécifiquement pour chaque essai afin de tenir compte du "quench". L'efficacité de lecture était inférieure pour les solutions contenant la MODN, confirmant l'effet de "quench" dû à la coloration de la matière organique dissoute. Dans cette étude, tous les échantillons contenant du ¹⁴C-PCP ont été corrigés pour la perte d'efficacité de lecture dû au "quench".

La méthode utilisée est celle du ratio externe ESR (External Standard Ratio). Ce ratio est proportionnel à l'efficacité de lecture. Cette dernière a été déterminée à l'aide du comptage d'un standard dont l'activité spécifique est précisément connue. Le standard choisi était ¹⁴C-hexadécane (Amersham International) qui possédait une activité spécifique de 1.12 x 10⁶ DPM g⁻¹. Dans l'étude actuelle, les comptages ont été effectués en phase gel contenant 5 mL de solution pour 5 mL de liquide à scintillation (Aquasol II).

MÉTHODE

- Un échantillon à analyser contenant une certaine quantité de ¹⁴C-PCP était compté, donnant une activité en CPM pour le PCP.
- 20 μL de ¹⁴C-hexadécane pesé, était ajouté à l'échantillon pré-compté et la solution était vigoureusement agitée.
- Un nouveau comptage permettait de définir le compte total en CPM.
- Le compte en CPM associé au ¹⁴C-hexadécane était déduit par différence.
- Connaissant l'activité réelle ajoutée de ¹⁴C-hexadécane, le rapport du comptage en CPM sur la valeur connue de DPM de l'ajout dosé donnait le pourcentage d'efficacité de lecture.
- Le comptage en CPM associé au ¹⁴C-PCP était corrigé comme suit: Compte(DPM) = [Compte(CPM) / % Efficacité]*100

- Connaissant l'activité spécifique du ¹⁴C-PCP, les valeurs de DPM étaient traduites en concentrations.
- Une série d'échantillons couvrant tout le domaine du ratio externe permettait d'établir une courbe de correction pour chaque type d'essai. La relation entre le pourcentage d'efficacité de lecture et le ratio ESR était linéaire pour le domaine des ratios ESR observés, pour chaque type d'essai. Les résultats sont regroupés à la figure suivante:



- ESSAIS EN CUVÉE SANS MODN (équilibre et cinétique) Compte(DPM) = Compte(CPM) / (0.901*ESR+0.005)
- ESSAIS EN CUVÉE AVEC MODN (équilibre et cinétique) Compte(DPM) = Compte(CPM) / (0.739*ESR+0.099)
- ESSAIS DE TRANSPORT EN COLONNE DE SOL SANS MODN Compte(DPM) = Compte(CPM) / (0.675*ESR+0.202)
- ESSAIS DE TRANSPORT EN COLONNE DE SOL AVEC MODN Compte(DPM) = Compte(CPM) / (1.339*ESR-0.358)

PROGRAMME DE COMPTAGE (APPAREIL RACK-BETA)

- 01 MODE 4
- 02 TIME 600
- 03 COUNTS 20000
- 04 LCR 0000
- 05 BG1 0000
- 06 BG2 0000
- 07 CH1 050-165
- 08 CH2 050-120
- 09 CH3 110-145
- 10 CH4 145-184
- 11 STD TIME 030
- 12 PRINT 01,02,04,05,06,08,09
- 13 REP 01
- 14 EFF1% RATIO

RÉSULTATS DU COMPTAGE DU 14C-PCP

COMPTAGE DES ESSAIS CINÉTIQUES

ESSAI DE CINÉTIQUE D'ADSORPTION A pH = 5.4 500 mL DE SOLUTION AVEC [PCP] = 50 μ g/L ET 10 g DE SOL

			SANS	MODN			
TEMPS	ACTIV.	RATIO	ACTIVITÉ	C/Co	pН	[PCP]	[PCP]
(h)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	EN SOL.	(FINAL)	SOLUTION	ADSORBÉE
	(CPM)		(DPM)			nmol/mL	nmol/g
			(+15%)*				
0	2141	0.772	3514	1.000	5.4	0.1880	0.0000
0.25	170	0.769	280	0.080	5.4	0.0152	8.6506
0.5	415	0.766	687	0.195	5.4	0.0378	7.5635
0.75	420	0.76	700	0.199	5.4	0.0391	7.5268
1	391	0.774	640	0.182	5.4	0.0363	7.6875
2	530	0.753	892	0.254	5.4	0.0513	7.0144
3	530	0.77	872	0.248	5.4	0.0508	7.0667
4	492	0.762	818	0.233	5.5	0.0484	7.2114
7	426	0.756	714	0.203	5.6	0.0429	7.4901
24	582	0.725	1017	0.289	5.6	0.0621	6.6800

			AVEC	MODN	<u>I</u>		
TEMPS	ACTIV.	RATIO	ACTIVITÉ	C/Co	pН	[PCP]	[PCP]
(h)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	EN SOL.	(FINAL)	SOLUTION	ADSORBÉE
	(CPM)		(DPM)			nmol/mL	nmol/g
			(+15%)*				
0	2103	0.712	3741	1.000	5.4	0.1880	0.0000
0.25	324	0.72	570	0.152	5.4	0.0290	7.9678
0.5	537	0.713	954	0.255	5.4	0.0493	7.0032
0.75	510	0.717	901	0.241	5.4	0.0473	7.1363
1	485	0.719	854	0.228	5.4	0.0455	7.2532
2	479	0.715	848	0.227	5.4	0.0458	7.2680
3	378	0.71	674	0.180	5.4	0.0369	7.7058
4	380	0.715	673	0.180	5.5	0.0374	7.7087
7	366	0.711	652	0.174	5.6	0.0368	7.7619
24	537	0.71	958	0.256	5.6	0.0550	6.9932

^{*} la filtration sur membrane 0.4µm retenait 15% du PCP, les activités ont été corrigées pour cette perte

ESSAI DE CINÉTIQUE DE DÉSORPTION A pH = 5.4 500 mL DE SOLUTION AVEC [PCP] = $50 \mu g/L$ ET 10 g DE SOL

			<u>S A]</u>	NS MODI	<u>N</u>		
TEMPS	pН	ACTIV.	RATIO	ACTIVITÉ	C/Cf	[PCP]	[PCP]
(h)	FINAL)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	SOLUTION	SOLUTION	ADSORBÉE
		(CPM)		(DPM)		nmol/mL	nmol/g
				(+15%) *			
0	5.6	0		0	0.000	0.0000	0.0000
0.25	5.6	40	0.769	66	0.043	0.0062	4.5451
0.5	5.6	69	0.763	115	0.075	0.0108	4.4307
0.75	5.6	80	0.766	132	0.087	0.0124	4.3890
1	5.7	71	0.77	117	0.077	0.0110	4.4254
2	5.7	101	0.769	166	0.110	0.0156	4.3089
3	5.7	122	0.766	202	0.133	0.0190	4.2257
4	5.7	128	0.742	219	0.144	0.0205	4.1864
7	5.8	125	0.763	208	0.137	0.0195	4.2122
22	5.9	152	0.751	256	0.169	0.0241	4.0974
24	5.9	248	0.756	416	0.274	0.0391	3.7232
54	6.0	193	0.769	318	0.209	0.0299	3.9526
80	6.0	235	0.771	386	0.254	0.0363	3.7923

			<u>A V</u>	EC MOD	<u>N</u>		
TEMPS	pН	ACTIV.	RATIO	ACTIVITÉ	C/Cf	[PCP]	[PCP]
(h)	FINAL)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	SOLUTION	SOLUTION	ADSORBÉE
		(CPM)		(DPM)		nmol/mL	nmol/g
				(+15%) *			
0	5.6	0		0	0.000	0.0000	0.0000
0.25	5.6	48	0.716	85	0.040	0.0075	4.5129
0.5	5.6	60	0.724	105	0.049	0.0093	4.4687
0.75	5.6	67	0.716	119	0.056	0.0104	4.4389
1	5.7	83	0.725	145	0.068	0.0128	4.3805
2	5.7	100	0.723	175	0.082	0.0154	4.3140
3	5.7	132	0.722	232	0.109	0.0204	4.1897
4	5.7	125	0.702	225	0.106	0.0199	4.2031
7	5.8	116	0.7	210	0.098	0.0185	4.2376
22	5.9	289	0.723	506	0.237	0.0446	3.5844
24	5.9	342	0.728	595	0.279	0.0524	3.3888
54	6.0	375	0.721	659	0.309	0.0581	3.2484
80	6.0	473	0.724	828	0.388	0.0729	2.8766

Cf est défini: Co - la fraction passée en solution suite à l'essai d'adsorption

^{*} la filtration sur membrane $0.4\mu m$ retenait 15% du PCP, les activités ont été corrigées pour cette perte ére

ESSAI DE CINÉTIQUE D'ADSORPTION A pH = 6.3 500 mL DE SOLUTION AVEC [PCP] = 50 μ g/L ET 10 g DE SOL

			SANS M	ODN	·		
TEMPS	ACTIV.	RATIO	ACTIVITÉ		C/Co	[PCP]	[PCP]
(h)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	pН	EN SOL.	SOLUTION	ADSORBÉE
	(CPM)		(DPM)	FINAL)		nmol/mL	nmol/g
0	1585	0.760	2298	6.3	1.000	0.188	0.000
0.25	1342	0.771	1918	6.3	0.835	0.159	1.554
0.5	1297	0.764	1871	6.3	0.814	0.157	1.748
0.75	1281	0.764	1848	6.3	0.804	0.157	1.843
1	1285	0.779	1818	6.3	0.791	0.156	1.964
2	1265	0.752	1853	6.3	0.807	0.161	1.819
3	1231	0.759	1787	6.3	0.778	0.157	2.090
4	1248	0.756	1819	6.3	0.791	0.162	1.960
7	1205	0.776	1711	6.3	0.745	0.154	2.400
24	1094	0.766	1574	6.3	0.685	0.144	2.963

			AVEC M	ODN			
TEMPS	ACTIV.	RATIO	ACTIVITÉ		C/Co	[PCP]	[PCP]
(h)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	pН	EN SOL.	SOLUTION	ADSORBÉE
	(CPM)		(DPM)	FINAL)		nmol/mL	nmol/g
0	1264	0.647	2190	6.3	1.000	0.188	0.000
0.25	1174	0.723	1854	6.3	0.846	0.161	1.443
0.5	1172	0.735	1825	6.3	0.833	0.161	1.566
0.75	1169	0.738	1814	6.3	0.828	0.162	1.613
1	1136	0.747	1745	6.3	0.797	0.157	1.910
2	1123	0.739	1741	6.3	0.795	0.158	1.928
3	1155	0.732	1805	6.3	0.824	0.166	1.653
4	1136	0.724	1792	6.3	0.818	0.167	1.710
7	1061	0.704	1713	6.3	0.782	0.162	2.046
24	988	0.710	1584	6.3	0.723	0.152	2.601

ESSAI DE CINÉTIQUE D'ADSORPTION A pH = 6.3 500 mL DE SOLUTION AVEC [PCP] = 50 μ g/L ET 50 g DE SOL

	SANS MODN							
TEMPS	ACTIV.	RATIO	ACTIVITÉ	C/Co		[PCP]	[PCP]	
(h)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	EN SOL.	pН	SOLUTION	ADSORBÉE	
	(CPM)		(DPM)		(FINAL)	nmol/mL	nmol/g	
0	1636	0.757	2381	1.000	6.3	0.188	0.000	
0.25	868	0.726	1317	0.553	6.3	0.105	0.840	
0.5	813	0.737	1215	0.510	6.3	0.098	0.921	
0.75	753	0.736	1127	0.473	6.3	0.092	0.990	
1	753	0.725	1144	0.480	6.3	0.095	0.977	
2	735	0.737	1099	0.461	6.3	0.092	1.013	
3	703	0.727	1065	0.447	6.3	0.090	1.039	
4	718	0.721	1097	0.461	6.3	0.094	1.014	
7	688	0.733	1034	0.434	6.3	0.090	1.064	
24	620	0.713	958	0.402	6.3	0.084	1.124	

			AVEC MC	DN			
TEMPS	ACTIV.	RATIO	ACTIVITÉ	C/Co		[PCP]	[PCP]
(h)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	EN SOL.	pН	SOLUTION	ADSORBÉE
	(CPM)		(DPM)		(FINAL)	nmol/mL	nmol/g
0	1534	0.682	2544	1.000	6.3	0.188	0.000
0.25	813	0.725	1281	0.503	6.3	0.096	0.934
0.5	800	0.719	1269	0.499	6.3	0.096	0.942
0.75	764	0.717	1215	0.478	6.3	0.093	0.982
1	751	0.724	1184	0.466	6.3	0.092	1.005
2	705	0.729	1105	0.435	6.3	0.087	1.063
3	635	0.709	1019	0.401	6.3	0.081	1.127
4	645	0.706	1039	0.408	6.3	0.083	1.112
7	637	0.719	1011	0.397	6.3	0.082	1.133
24	525	0.647	910	0.358	6.3	0.075	1.208

COMPTAGE DES ESSAIS EN C	UVEE A L'ÉQUILII	BRE (ISOTHERMES)

					ESSAI ISOT	HERME SA	NS MODN, pł	1 = 5.2					
					1g DE SOL	DANS 30 m	L DE SOLUTI	ON					
[PCP]	ACTIVITÉ		ACTIVITÉ	FRACTION	pH FINAL	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP			
(µg/L)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	RESTANTE	ÉCHANT.	TOTAL	SOLUTION	ADSORBE	SOLUTION	ADSORBE	Kd	Koc	LOG (Kod
	(CPM)		(DPM)			nmol	nmol	nmol	nmol/mL	nmol/g		(0.5% C)	
SOLUTION	1204	0.752	1697										
BLANC	1221	0.773	1687	99.4%	5.20	3.359							
30	424	0.707	660		5.05	3.359	1.315	2.044	0.044	2.044	46.6	9326	3.97
30	384	0.704	601		5.05	3.359	1.196	2.163	0.040	2.163	54.3	10852	4.04
SOLUTION	2039	0.747	2887										
BLANC	2000	0.747	2832	98.1%	5.15	5.523							
50	667	0.707	1039		5.05	5.523	2.026	3.497	0.068	3.497	51.8	10355	4.02
50	612	0.710	949		5.05	5.523	1.851	3.672	0.062	3.672	59.5	11900	4.08
SOLUTION	2930	0.773	4048										
BLANC	2877	0.762	4016	99.2%	5.15	7.821							
70	976	0.727	1479		5.05	7.821	2.879	4.941	0.096	4.941	51.5	10296	4.0
70	875	0.703	1371		5.10	7.821	2.669	5.152	0.089	5.152	57.9	11581	4.00
SOLUTION	3715	0.772	5138										
BLANC	3720	0.736	5323	103.6%	5.15	10.502							
90	1213	0.718	1861		5.10	10.502	3.671	6.831	0.122	6.831	55.8	11166	4.0
90	1327	0.727	2011		5.10	10.502	3.966	6.535	0.132	6.535	49.4	9887	4.00
SOLUTION	8744	0.737	12501										
BLANC	7881	0.739	11245	90.0%	5.20	20.261							
200	3367	0.711	5215		5.15	20.261	9.396	10.864	0.313	10.864	34.7	6938	3.8

							NS MODN, pl						
[PCP]	ACTIVITÉ		ACTIVITÉ		•	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP			
(<i>µ</i> g/L)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	RESTANTE	ECHANT.	TOTAL	SOLUTION	ADSORBE	SOLUTION	ADSORBE	Kd	Koc	LOG (Koc)
	(CPM)		(DPM)			nmol	nmol	nmol	nmol/mL	nmol/g		(0.5% C)	
SOLUTION	1204	0.752	1697										
BLANC	1221	0.773	1687	99.4%		3.359							
30	283	0.702	444		5.20	3.359	0.884	2.475	0.029	1.238	42.0	8401	3.92
30	283	0.687	454		5.25	3.359	0.903	2.456	0.030	1.228	40.8	8159	3.91
SOLUTION	2039	0.747	2887										
BLANC	2000	0.747	2832	98.1%	5.15	5.523							
50	472	0.728	714		5.20	5.523	1.393	4.130	0.046	2.065	44.5	8897	3.95
50	462	0.692	735		5.20	5.523	1.434	4.089	0.048	2.045	42.8	8558	3.93
SOLUTION	2930	0.773	4048										
BLANC	2877	0.762	4016	99.2%	5.15	7.821							
70	696	0.699	1096		5.15	7.821	2.135	5.686	0.071	2.843	39.9	7989	3.90
70	597	0.691	951		5.15	7.821	1.852	5.968	0.062	2.984	48.3	9666	3.99
SOLUTION	3715	0.772	5138										
BLANC	3720	0.736	5323	103.6%	5.15	10.502							
90	767	0.699	1208		5.20	10.502	2.384	8.118	0.079	4.059	51.1	10218	4.01
SOLUTION	8744	0.737	12501										
BLANC	7881	0.739	11245	90.0%	5.20	20.261							
200	2372	0.684	3818	00.070	5.25	20.261	6.879	13.382	0.229	6.691	29.2	5836	3.77
200	2301	0.720	3520		5.25	ERR	ERR	ERR	ERR	ERR	ERR	ERR	ERA

					ESSAI ISOT	HERME SA	NS MODN, ph	1 = 5.2					
					3g DE SOL	DANS 30 m	L DE SOLUTI	ON					
[PCP]	ACTIVITÉ		ACTIVITÉ	FRACTION	pH FINAL	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP			
(μg/L)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	RESTANTE	ÉCHANT.	TOTAL	SOLUTION	ADSORBE	SOLUTION	ADSORBE	Kd	Koc	LOG (Kod
	(CPM)		(DPM)			nmol	nmol	nmol	nmol/mL	nmol/g		(0.5% C)	
SOLUTION	1251	0.742	1780										
BLANC	1176	0.737	1681	94.5%	5.30	3.191							
30	166	0.658	278		5.30	3.191	0.527	2.664	0.018	0.888	50.6	10110	4.0
30	158	0.625	278		5.20	3.191	0.528	2.663	0.018	0.888	50.5	10091	4.0
SOLUTION	2024	0.757	2839										
BLANC	2056	0.763	2867	101.0%	5.15	5.687							
50	306	0.723	466		5.25	5.687	0.925	4.763	0.031	1.588	51.5	10302	4.0
50	322	0.700	507		5.15	5.687	1.005	4.683	0.033	1.561	46.6	9322	3.9
SOLUTION	2936	0.757	4118										
BLANC	2892	0.757	4056	98.5%	5.20	7.765							
70	459	0.694	728		5.30	7.765	1.394	6.371	0.046	2.124	45.7	9140	3.9
70	473	0.711	733		5.20	7.765	1.402	6.362	0.047	2.121	45.4	9073	3.9
SOLUTION	3757	0.762	5245										
BLANC	3748	0.737	5358	102.2%	5.20	10.355							
90	653	0.717	1003		5.30	10.355	1.938	8.416	0.065	2.805	43.4	8684	3.9
90	711	0.691	1133		5.15	10.355	2.189	8.165	0.073	2.722	37.3	7459	3.8
SOLUTION	8744	0.737	12501										
BLANC	7881	0.739	11245	90.0%	5.20	20.261							
200	1605	0.704	2511		5.25	20.261	4.523	15.737	0.151	5.246	34.8	6958	3.8
200	1631	0.665	2700		5.20	20.261	4.864	15.397	0.162	5.132	31.7	6331	3.8

							NS MODN, ph L DE SOLUTI						
[PCP]	ACTIVITÉ		ACTIVITÉ	FRACTION	pH FINAL	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP			
(µg/L)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	RESTANTE	ÉCHANT.	TOTAL	SOLUTION	ADSORBE	SOLUTION	ADSORBE	Kd	Koc	LOG (Koc)
	(CPM)		(DPM)			nmol	nmol	nmol	nmol/mL	nmol/g		(0.5% C)	
SOLUTION	1251	0.742	1780										
BLANC	1176	0.737	1681	94.5%	5.30	3.191							
30	161	0.668	265		5.20	3.191	0.504	2.688	0.017	0.672	40.0	8006	3.90
30	171	0.692	272		5.25	3.191	0.516	2.675	0.017	0.669	38.8	7769	3.89
SOLUTION	2024	0.757	2839										
BLANC	2056	0.763	2867	101.0%	5.15	5.687							
50	246	0.589	459		5.15	5.687	0.911	4.777	0.030	1.194	39.3	7866	3.90
50	258	0.622	456		5.20	5.687	0.905	4.782	0.030	1.196	39.6	7926	3.90
SOLUTION	2936	0.757	4118										
BLANC	2892	0.757	4056	98.5%	5.20	7.765							
70	343	0.636	593		5.15	7.765	1.136	6.629	0.038	1.657	43.8	8754	3.94
70	357	0.618	635		5.20	7.765	1.216	6.548	0.041	1.637	40.4	8075	3.91
SOLUTION	3757	0.762	5245										
BLANC	3748	0.737	5358	102.2%	5.20	10.355							
90	454	0.684	731		5.20	10.355	1.412	8.943	0.047	2.236	47.5	9499	3.98
90	452	0.610	815		5.20	10.355	1.575	8.780	0.052	2.195	41.8	8362	3.92
SOLUTION	8744	0.737	12501										
BLANC	7881	0.739	11245	90.0%	5.20	20.261							
200	1170	0.659	1954		5.25	20.261	3.521	16.740	0.117	4.185	35.7	7132	3.85
200	1290	0.655	2168		5.25	20,261	3,905	16.355	0,130	4.089	31.4	6282	3.80

					ESSAI ISOT	HERME AV	EC MODN, ph	1 = 5.2					
					1g DE SOL	DANS 30 m	L DE SOLUTI	ON					
[PCP]	ACTIVITÉ		ACTIVITÉ	FRACTION	pH FINAL	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP			
(μg/L)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	RESTANTE	ÉCHANT.	TOTAL	SOLUTION	ADSORBE	SOLUTION	ADSORBE	Kd	Koc	LOG (Kod
	(CPM)		(DPM)			nmol	nmol	nmol	nmol/mL	nmol/g		(0.5% C)	
SOLUTION	1233	0.710	2080										
BLANC	1138	0.678	2070	99.5%	5.20	3.361							
30	444	0.660	757		5.20	3.361	1.229	2.132	0.041	2.132	52.1	10410	4.0
30	506	0.653	870		5.20	3.361	1.413	1.948	0.047	1.948	41.4	8273	3.9
SOLUTION	2017	0.676	3686										
BLANC	1953	0.715	3258	88.4%	5.20	4.977							
50	693	0.679	1153		5.15	4.977	1.762	3.215	0.059	3.215	54.7	10948	4.04
50	790	0.674	1323		5.20	4.977	2.021	2.956	0.067	2.956	43.9	8776	3.9
SOLUTION	2897	0.713	4855										
BLANC	2885	0.712	4846	99.8%	5.20	7.868							
70	1276	0.685	2108		5.15	7.868	3.423	4.445	0.114	4.445	39.0	7790	3.89
70	1144	0.672	1921		5.10	7.868	3.119	4.749	0.104	4.749	45.7	9137	3.9
SOLUTION	3658	0.701	6300										
BLANC	3408	0.686	6080	96.5%	5.10	9.781							
90	1551	0.685	2563		5.10	9.781	4.123	5.658	0.137	5.658	41.2	8234	3.9
90	1533	0.679	2552		5.15	9.781	4.105	5.676	0.137	5.676	41.5	8296	3.9
SOLUTION	8053	0.701	13869										
BLANC	8143	0.714	13616	98.2%	5.10	22.111							
200	3385	0.657	5791		5.10	22.111	9.404	12.707	0.313	12.707	40.5	8107	3.9
200	3923	0.659	6695		5.10	22.111	10.871	11.240	0.362	11.240	31.0	6203	3.79

							EC MODN, ph L DE SOLUTI						
[PCP]	ACTIVITÉ		ACTIVITÉ	FRACTION		PCP	PCP	PCP	PCP	PCP			
(µg/L)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	RESTANTE	ÉCHANT.	TOTAL	SOLUTION	ADSORBE	SOLUTION	ADSORBE	Kd		LOG (Koc
	(CPM)		(DPM)			nmol	nmol	nmol	nmol/mL	nmol/g		(0.5% C)	
SOLUTION	1233	0.710	2080										
BLANC	1272	0.636	2577	123.9%	5.25	4.185							
30	274	0.673	459		5.10	4.185	0.746	3.439	0.025	1.719	69.1	13826	4.14
30	226	0.620	406		5.10	4.185	0.659	3.526	0.022	1.763	80.3	16060	4.2
SOLUTION	2017	0.676	3686										
BLANC	2118	0.707	3598	97.6%	5.30	5.496							
50	424	0.660	723		5.10	5.496	1.104	4.392	0.037	2.196	59.7	11937	4.08
50	423	0.685	699		5.10	5.496	1.068	4.428	0.036	2.214	62.2	12443	4.09
SOLUTION	2897	0.713	4855										
BLANC	2807	0.698	4868	100,3%	5.40	7.904							
70	747	0.671	1256		5.20	7.904	2.039	5.865	0.068	2.933	43.1	8630	3.94
70	703	0.677	1173		5.20	7.904	1.905	5.999	0.063	3.000	47.2	9450	3.98
SOLUTION	3658	0.701	6300										
BLANC	3844	0.710	6486	102.9%	5.40	10.434							
90	883	0.674	1479		5.20	10.434	2.379	8.055	0.079	4.027	50.8	10157	4.0
90	1145	0.683	1897		5.20	10.434	3.051	7.383	0.102	3.691	36.3	7259	3.86
SOLUTION	8053	0.701	13869										
BLANC	6810	0.684	12207	88.0%	5.20	19.823							
200	2055	0.669	3463		5.35	19.823	5.624	14.199	0.187	7.100	37.9	7574	3.8
200	2114	0.662	3594		5.40	19.823	5,836	13,987	0.195	6.994	35.9	7190	3.86

					ESSAI ISOT	HERME AV	EC MODN, ph	1 = 5.2					
					3g DE SOL	DANS 30 m	L DE SOLUTI	ON					
[PCP]	ACTIVITÉ		ACTIVITÉ	FRACTION	pH FINAL	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP			
(µg/L)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	RESTANTE	ÉCHANT.	TOTAL	SOLUTION	ADSORBE	SOLUTION	ADSORBE	Kd	Koc	LOG (Koc
	(CPM)		(DPM)			nmol	nmol	nmol	nmol/mL	nmol/g		(0.5% C)	
SOLUTION	1168	0.700	2016										
BLANC	1125	0.725	1836	91.1%	5.35	3.076							
30	160	0.617	288		5.05	3.076	0.483	2.593	0.016	0.864	53.7	10736	4.03
30	176	0.635	310		5.15	3.076	0.519	2.557	0.017	0.852	49.3	9855	3.99
SOLUTION	1961	0.714	3279										
BLANC	2019	0.723	3309	100.9%	5.35	5.683							
50	308	0.664	522		5.10	5.683	0.897	4.786	0.030	1.595	53.4	10672	4.03
50	290	0.661	494		5.10	5.683	0.848	4.835	0.028	1.612	57.0	11408	4.06
SOLUTION	2774	0.711	4670										
BLANC	2766	0.724	4524	96.9%	5.30	7.636							
70	472	0.657	807		5.10	7.636	1.363	6.273	0.045	2.091	46.0	9204	3.96
70	467	0.668	788		5.10	7.636	1.330	6.306	0.044	2.102	47.4	9482	3.98
SOLUTION	3659	0.705	6244										
BLANC	3748	0.712	6295	100.8%	5.30	10.218							
90	709	0.660	1208		5.10	10.218	1.961	8.257	0.065	2.752	42.1	8419	3.93
90	590	0.642	1029		5.10	10.218	1,670	8.548	0.056	2.849	51.2	10237	4.0
SOLUTION	7548	0.701	12999										
BLANC	7984	0.712	13410	103.2%	5.30	23.234							
200	1324	0.629	2348		5.15	23.234	4.068	19.166	0.136	6.389	47.1	9422	3.97
200	1066	0.598	1971		5,15	23,234	3,414	19.820	0.114	6.607	58.0	11610	4.06

							/EC MODN, ph nL DE SOLUTI						
					•				DOD	PCP			
[PCP]	ACTIVITÉ		ACTIVITÉ	FRACTION	•	PCP	PCP	PCP ADSORBE	PCP SOLUTION	ADSORBE	Kd	Koc	LOG (Kod
(μg/L)		ESR	CORRIGÉE	RESTANTE	ECHANI.	TOTAL	SOLUTION		nmol/mL	-	Nu	(0.5% C)	LOG (NO
2011171011	(CPM)	0.700	(DPM)			nmol	nmol	nmol	nmovine	nmol/g		(0.5% 0)	
SOLUTION		0.700	2893										
BLANC	1392	0.611	3025	104.6%		3.533						40000	
30	229	0.603	420		5.05	3.533	0.491	3.042	0.016	1.014		12389	4.0
30	215	0.613	389		5.15	3.533	0.455	3.078	0.015	1.026	67.7	13534	4.1
SOLUTION		0.714	4618										
BLANC	2630	0.721	4330	93.8%		5.279							
50	373	0.636	656		5.10	5.279	0.799	4.480	0.027	1.493	56.1	11210	4.0
50	463	0.641	808		5.10	5.279	0.986	4.293	0.033	1.431	43.6	8711	3.9
SOLUTION	3918	0.711	6596										
BLANC	3888	0.703	6665	101.1%	5.30	7.966							
70	575	0.603	1056		5.10	7.966	1.262	6.704	0.042	2.235	53.1	10626	4.0
70	531	0.597	983		5.10	7.966	1.175	6.791	0.039	2.264	57.8	11561	4.0
SOLUTION	5213	0.705	8896										
BLANC	5162	0.716	8593	96.6%	5.30	9.790							
90	791	0.611	1437		5.10	9.790	1.637	8.153	0.055	2.718	49.8	9961	4.0
90	828	0.612	1502		5.10	9.790	1.711	8.079	0.057	2.693	47.2	9442	3.9
SOLUTION	10806	0.701	18611										
BLANC	10753	0.685	19229	103.3%	5.30	23.271							
200	2046	0.647	3545		5.15	23.271	4.290	18.980	0.143	6.327	44.2	8848	3.9
200	1862	0.644	3239		5.15	23.271	3.920	19.351	0.131	6,450	49.4	9874	3.9

La fraction restante est le rapport de l'activité de l'échantillon en blanc (sans sol) après brassage de 24 heures sur celle de la solution de base. Ceci permet de s'assurer qu'il n'y a pas de perte de PCP

							DDN, pH = 5.4						
				1g Di	E SOL DANS	30 ml DE S	OLUTION						
[PCP] (µg/L)	ACTIVITÉ MESURÉE (CPM)	ESR		FRACTION RESTANTE	pH FINAL ÉCHANT.	PCP TOTAL nmol	PCP SOLUTION nmol	PCP ADSORBÉ nmol	PCP SOLUTION nmol/mL	PCP ADSORBÉ nmol/g	Kd	Koc (0.8% C)	LOG(Koo
SOLUTION	380	0.694	567										
BLANC	422	0.781	579	102.1%									
10	203	0.736	304		6.10	1.150	0.604	0.546	0.020	0.546	27	3393	3.50
10	175	0.736	262		6.10	1.150	0.520	0.629	0.017	0.629	36	4536	3.60
SOLUTION	2111	0.76	2952										
BLANC	2095	0.761	2927	99.1%									
50	593	0.741	882		6.10	5.583	1.681	3.901	0.056	3.901	70	8702	3.94
50	549	0.729	830		6.10	5.583	1.582	4.001	0.053	4.001	76	9483	3.98
SOLUTION	4195	0.762	5856										
BLANC	4178	0.772	5778	98.7%									
100	1227	0.742	1822		6.10	11.111	3.503	7.608	0.117	7.608	65	8144	3.9
100	1222	0.752	1790		6.10	11.111	3.443	7.668	0.115	7.668	67	8352	3.92
SOLUTION	10494	0.785	14339										
BLANC	10358	0.765	14419	100.6%									
250	3365	0.723	5126		6.10	28.311	10.065	18.245	0.336	18.245	54	6798	3.83
250	3335	0.733	5012		6.10	28.311	9.840	18.470	0.328	18.470	56	7039	3.8
SOLUTION	21130	0.781	28978										
BLANC	21115	0.774	29146	100.6%									
500	7959	0.737	11896		6.10	56.633	23.115	33.518	0.771	33.518	44	5438	3.74
500	6886	0.738	10279		6.10	56.633	19.972	36.661	0.666	36.661	55	6884	3.84
SOLUTION	42390	0.78	58188										
BLANC	41251	0.759	57748	99.2%									
1000	17001	0.747	25073		6.10	111.761	48.525	63.236	1.618	63.236	39	4887	3.69
1000	16346	0.739	24367		6.10	111.761	47.157	64.604	1.572	64.604	41	5137	3.7

							DDN, pH = 5.4	+					
				4g Di	E SOL DANS	30 ml DE S	OLUTION						
[PCP] (µg/L)	ACTIVITÉ MESURÉE (CPM)	ESR		FRACTION RESTANTE	pH FINAL ÉCHANT.	PCP TOTAL nmoi	PCP SOLUTION nmol	PCP ADSORBÉ nmol	PCP SOLUTION nmol/mL	PCP ADSORBÉ nmol/g	Kd	Koc (0.8% C)	LOG(Koc
SOLUTION		0.694	567										
BLANC	422	0.781	579	102.1%									
10	47	0.666	78		6.05	1,150	0.154	0.996	0.005	0.249	48	6047	3.78
10	45	0.665	74		6.15	1.150	0.148	1.002	0.005	0.250	51	6347	3.80
SOLUTION	2111	0.76	2952										
BLANC	2095	0.761	2927	99.1%									
50	143	0.608	259		6.05	5.583	0.493	5.089	0.016	1.272	77	9672	3.99
50	174	0.666	288		6.10	5.583	0.548	5.034	0.018	1.259	69	8606	3.93
SOLUTION	3158	0.765	4396										
BLANC	4178	0.772	5778	131.4%									
100	357	0.657	598		6.10	14.801	1.532	13.269	0.051	3.317	65	8120	3.91
100	359	0.668	592		6.05	14.801	1.515	13.286	0.051	3.321	66	8219	3.91
SOLUTION	10494	0.785	14339										
BLANC	10358	0.765	14419	100.6%									
250	1113	0.665	1842		6.05	28.311	3.617	24.693	0.121	6.173	51	6400	3.81
250	983	0.67	1615		6.10	28.311	3.171	25.140	0.106	6.285	59	7432	3.87
SOLUTION	21130	0.781	28978										
BLANC	21115	0.774	29146	100.6%									
500	2147	0.66	3580		6.10	56.633	6.957	49.676	0.232	12.419	54	6694	3.83
500	2025	0.644	3460		6.10	56.633	6.723	49.910	0.224	12.478	56	6960	3.84
SOLUTION	42390	0.78	58188										
BLANC	41251	0.759	57748	99.2%									
1000	4936	0.673	8074		6.10	111.761	15.625	96.136	0.521	24.034	46	5768	3.76
1000	4671	0.654	7860		6.10	111.761	15.212	96.549	0.507	24.137	48	5950	3.77

					E SOL DANS		ODN, pH = 5.4 OLUTION						
[PCP]	ACTIVITÉ			FRACTION	pH FINAL	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP	1/4	W	1.000/
(μg/L)	MESURÉE (CPM)	ESR	CORRIGÉE (DPM)	RESTANTE	ÉCHANT.	TOTAL	SOLUTION	ADSORBÉ nmol	SOLUTION nmol/mL	ADSORBÉ nmol/g	Kd	(0.8% C)	LOG(Koc
SOLUTION		0.695	615			HIIIO	IIIIIOI	IIIIQI	MINOWINE	miong		(0.070 0)	
BLANC	329	0.686	587	95.5%									
10	143	0.664	242		6.00	1.075	0.444	0.631	0.015	0.631	43	5326	3.73
10	134	0.663	228		6.00	1.075	0.417	0.658	0.014	0.658	47	5924	3.77
SOLUTION	1668	0.702	2866										
BLANC	1599	0.691	2819	98.4%	•								
50	459	0.679	764		6.10	5.538	1.501	4.037	0.050	4.037	81	10086	4.00
50	485	0.666	820		6.05	5.538	1.612	3.926	0.054	3.926	73	9135	3.96
SOLUTION	3280	0.696	5715										
BLANC	3029	0.704	5181	90.7%	•								
100	927	0.656	1588		6.10	10.209	3.129	7.080	0.104	7.080	68	8485	3.93
100	967	0.672	1624		6.05	10.209	3.199	7.010	0.107	7.010	66	8216	3.9
SOLUTION	8190	0.707	13913										
BLANC	7429	0.702	12765	91.8%	•								
250	2342	0.678	3903		6.10	25.831	7.898	17.933	0.263	17.933	68	8514	3.93
250	2247	0.677	3749		6.05	25.831	7.587	18.244	0.253	18.244	72	9017	3.9€
SOLUTION	16567	0.71	27952										
BLANC	16441	0.72	27127	97.0%	•								
500	5150	0.676	8604		6.00	54.644	17.332	37.312	0.578	37.312	65	8073	3.91
500	5418	0.681	8996		6.00	54.644	18.122	36.522	0.604	36.522	60	7558	3.88
SOLUTION		0.726	54404										
BLANC	29000	0.72	47848	88.0%									
1000	10415	0.678	17357		6.10	99.044	35.928	63.116	1.198	63.116	53	6588	3.82
1000	10400	0.688	17121		6.00	99.044	35.440	63.604	1.181	63.604	54	6730	3.83

				ESSA	ISOTHERM	AVEC MO	DDN, pH = 5.4	17					
				4g DE	E SOL DANS	30 ml DE S	OLUTION						
[PCP] (µg/L)	ACTIVITÉ MESURÉE (CPM)	ESR	ACTIVITÉ CORRIGÉE (DPM)	FRACTION RESTANTE	pH FINAL ÉCHANT	PCP TOTAL nmol	PCP SOLUTION nmol	PCP ADSORBÉ nmol	PCP SOLUTION nmol/mL	PCP ADSORBÉ nmol/g	Kd	Koc (0.8% C)	LOG(Koc
SOLUTION	352	0.695	615			minor	milot	IIIIQi	milowing	mong		(0.070 0)	
BLANC	329	0.686	587	95.5%									
10	41	0.626	73	85.0%	5.95	1.075	0.134	0.941	0.004	0.235	53	6600	3.82
10	41	0.645	71		6.00	1.075	0.130	0.945	0.004	0.236	54	6788	3.83
SOLUTION	1668	0.702	2866		0.00	1.070	555	51515					
BLANC	1599	0.691	2819	98.4%									
50	130	0.61	236		6.00	5.538	0.465	5.073	0.015	1.268	82	10239	4.0
50	137	0.617	247		6.05	5.538	0.485	5.053	0.016	1.263	78	9768	3.99
SOLUTION	3280	0.696	5715										
BLANC	3029	0.704	5181	90.7%									
100	257	0.611	467		6.10	10.209	0.920	9.289	0.031	2.322	76	9467	3.98
100	280	0.654	481		6.05	10.209	0.948	9.261	0.032	2.315	73	9163	3.96
SOLUTION	8190	0.707	13913										
BLANC	7429	0.702	12765	91.8%									
250	694	0.64	1213		6.05	25.831	2.455	23.376	0.082	5.844	71	8925	3.9
250	681	0.665	1153		6.10	25.831	2.334	23.497	0.078	5.874	76	9438	3.97
SOLUTION	16567	0.71	27952										
BLANC	16441	0.72	27127	97.0%									
500	1202	0.639	2104		6.10	54.644	4.239	50.405	0.141	12.601	89	11148	4.0
500	1436	0.658	2454		6.10	54.644	4.942	49.701	0.165	12.425	75	9427	3.97
SOLUTION	33410	0.726	54404										
BLANC	29000	0.72	47848	88.0%									
1000	2987	0.625	5326		6.10	99.044	11.024	88.020	0.367	22.005	60	7486	3.87
1000	4258	0.62	7642		6.10	99.044	15.819	83.225	0.527	20.806	39	4932	3.69

					ESSAI ISOT	HERME SA	NS MODN, pl	H = 6.1					
					1g DE SOL	DANS 30 m	I DE SOLUTIO	ON					
[PCP] (µg/L)	ACTIVITÉ MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	FRACTION RESTANTE	pH FINAL ÉCHANT.	PCP TOTAL	PCP SOLUTION	PCP ADSORBÉ	PCP SOLUTION	PCP ADSORBÉ	Kd	Koc (0.8% C)	LOG(Koc)
0011171011	(CPM)	0.744	(DPM)			nmol	nmol	nmol	nmol/mL	nmol/g		(0.070 C)	
SOLUTION	305	0.711	447	100.40									
BLANC	348	0.784	476	106.4%	6.10	1,198	1.055	0.143	0.035	0.143	4	507	2.71
10 10	285 244	0.749 0.728	419 369		6.10	1.198	0.930	0.143	0.033	0.143	9	1084	3.04
10 SOLUTION	1593	0.728	2254		6.10	1.190	0.930	0.209	0.001	0.203	•	1004	0.04
BLANC	1555	0.748	2148	95.3%									
50	877	0.741	1304	93.370	6.10	5.368	3,258	2.110	0.109	2.110	19	2429	3.39
50	880	0.729	1330		6.10	5.368	3.322	2.046	0.111	2.046	18	2309	3.36
SOLUTION	3158	0.765	4396		0.10	0.000	5.522		•				
BLANC	3127	0.785	4273	97.2%									
100	1689	0.739	2518		6.10	10.945	6.450	4.495	0.215	4.495	21	2614	3.42
100	1732	0.741	2575		6.10	10.945	6.596	4.349	0.220	4.349	20	2472	3.39
SOLUTION	7939	0.765	11051										
BLANC	7731	0.769	10721	97.0%)								
250	4612	0.737	6893		6.10	27.313	17.561	9.752	0.585	9.752	17	2082	3.32
250	4756	0.724	7235		6.10	27.313	18.432	8.881	0.614	8.881	14	1807	3.26
SOLUTION	15825	0.771	21905										
BLANC	15425	0.765	21472	98.0%	1								
500	10536	0.734	15812		6.10	55.192	40.643	14.549	1.355	14.549	11	1342	3.13
500	9549	0.726	14487		6.10	55.192	37.239	17.954	1.241	17.954	14	1808	3.26
SOLUTION	32008	0.767	44473										
BLANC	31725	0.781	43508	97.8%	i								
1000	20096	0.694	31884		6.10	110.170	80.735	29.435	2.691	29.435	11	1367	3.14
1000	20647	0.713	31892		6.10	110.170	80.755	29.415	2.692	29.415	11	1366	3.14

ESSAI ISOTHERME SANS MODN, pH = 6.1 4g DE SOL DANS 30 ml DE SOLUTION													
[PCP] (µg/L)	ACTIVITÉ MESURÉE (CPM)	ESR	ACTIVITÉ CORRIGÉE (DPM)	FRACTION RESTANTE	pH FINAL ÉCHANT.	PCP TOTAL nmol	PCP SOLUTION nmol	PCP ADSORBÉ nmol	PCP SOLUTION nmol/mL	PCP ADSORBÉ nmol/g	Kd	Koc (0.8% C)	LOG(Koc)
SOLUTION	305	0.711	447										
BLANC	348	0.784	476	106.4%	•								
10	132	0.597	243		6.05	1.198	0.612	0.586	0.020	0.147	7	898	2.95
10	103	0.625	181		6.15	1.198	0.456	0.742	0.015	0.185	12	1524	3.18
SOLUTION	1593	0.748	2254										
BLANC	1555	0.773	2148	95.3%	ì								
50	376	0.638	648		6.05	5.368	1.620	3.748	0.054	0.937	17	2169	3.34
50	386	0.621	684		6.10	5.368	1.708	3.660	0.057	0.915	16	2008	3.30
SOLUTION	3158	0.765	4396										
BLANC	3127	0.785	4273	97.2%	ı								
100	732	0.638	1262		6.10	10.945	3.234	7.711	0.108	1.928	18	2235	3.35
100	827	0.657	1385		6.05	10.945	3.549	7.396	0.118	1.849	16	1954	3.29
SOLUTION	7939	0.765	11051										
BLANC	7731	0.769	10721	97.0%	1								
250	1755	0.654	2953		6.05	27.313	7.523	19.789	0.251	4.947	20	2466	3.39
250	1969	0.669	3240		6.10	27.313	8.253	19.060	0.275	4.765	17	2165	3.34
SOLUTION	15825	0.771	21905										
BLANC	15425	0.765	21472	98.0%	•								
500	4377	0.606	7944		6.10	55.192	20.419	34.774	0.681	8.693	13	1597	3.20
500	3893	0.675	6349		6.10	55.192	16.319	38.873	0.544	9.718	18	2233	3.35
SOLUTION	32008	0.767	44473										
BLANC	31725	0.781	43508	97.8%	1								
1000	7622	0.539	15535		6.10	110.170	39.337	70.833	1.311	17.708	14	1688	3.23
1000	8288	0.564	16151		6.10	110.170	40.897	69.274	1.363	17.318	13	1588	3.20

					ESSAI ISOT	HERME AV	EC MODN , pl	H = 6.1					
					1g DE SOL	DANS 30 m	I DE SOLUTI	ON					
[PCP]	ACTIVITÉ		ACTIVITÉ	FRACTION	pH FINAL	PCP	PCP	PCP	PCP	PCP			
(μg/L)	MESURÉE	ESR	CORRIGÉE	RESTANTE	ÉCHANT.	TOTAL	SOLUTION	ADSORBÉ	SOLUTION	ADSORBÉ	Kd	Koc	LOG(Ko
	(CPM)		(DPM)			nmol	nmol	nmol	nmol/mL	nmoi/g		(0.8% C)	
SOLUTION	341	0.629	704										
BLANC	359	0.715	599	85.1%									
10	220	0.681	365		6.00	0.958	0.584	0.374	0.019	0.374	19	2399	3.0
10	225	0.688	370		6.00	0.958	0.592	0.365	0.020	0.365	19	2314	3.9
SOLUTION	1493	0.733	2395										
BLANC	1543	0.712	2592	108.2%									
50	969	0.694	1584		6.10	6.094	3.724	2.370	0.124	2.370	19	2387	3.
50	871	0.685	1439		6.05	6.094	3.384	2.710	0.113	2.710	24	3003	3.4
SOLUTION	3053	0.734	4886										
BLANC	3133	0.72	5169	105.8%									
100	1850	0.691	3035		6.10	11.914	6.994	4.920	0.233	4.920	21	2638	3.4
100	1909	0.675	3193		6.05	11.914	7.360	4.554	0.245	4.554	19	2321	3.3
SOLUTION	7594	0.743	11924										
BLANC	7723	0.732	12413	104.1%									
250	5073	0.679	8444		6.10	29.309	19.937	9.372	0.665	9.372	14	1763	3.2
250	5212	0.697	8487		6.05	29.309	20.040	9.270	0.668	9.270	14	1735	3.3
SOLUTION	15584	0.728	25266										
BLANC	15730	0.714	26302	104.1%									
500	10765	0.683	17831		6.00	58.615	39.736	18.879	1,325	18.879	14	1782	3.:
500	10018	0.688	16492		6.00	58.615	36.754	21.862	1.225	21.862	18	2231	3.
SOLUTION	31081	0.75	48094										
BLANC	31252	0.751	48259	100.3%									_
1000	17830	0.675	29825		6.10	112.998	69.834	43.164	2.328	43.164	19	2318	3.
1000	18904	0.677	31543		6.00	112.998	73.858	39.140	2.462	39.140	16	1987	3.0

							/EC MODN, p						
					4g DE SOL	DANS 30 n	ni DE SOLUTI	ON					
[PCP] (µg/L)	ACTIVITÉ MESURÉE (CPM)	ESR		FRACTION RESTANTE	pH FINAL ÉCHANT.	PCP TOTAL nmoi	PCP SOLUTION nmol	PCP ADSORBÉ nmol	PCP SOLUTION nmol/mL	PCP ADSORBÉ nmol/g	Kd	Koc (0.8% C)	LOG(Koc)
SOLUTION	341	0.629	704										
BLANC	359	0.715	599	85.1%)								
10	95	0.602	175		5.95	0.958	0.279	0.678	0.009	0.170	18	2277	3.36
10	81	0.623	145		6.00	0.958	0.232	0.726	0.008	0.182	24	2940	3.47
SOLUTION	1493	0.733	2395										
BLANC	1543	0.712	2592	108.2%)								
50	291	0.628	517		6.00	6.094	1.215	4.879	0.041	1.220	30	3764	3.58
50	293	0.617	528		6.05	6.094	1.241	4.853	0.041	1.213	29	3665	3.56

COMPTAGE DES ESSAIS DE TRANSPORT EN COLONNE (COURBES DE FUITE)

ECHANT.	TEMPS	TEMPS	NBR VOL.	ACTIV	ITÉ A LA SO	RTIE		ACTI	VITÉ A L'ENT	RÉE
NO	(h)	(JR)	DE PORE	СРМ	ESR	DPM	C/Co	СРМ	ESR	DPM
0	0.0	0.0	0.0	19	0.726	27	0.00			
21	25.2	1.1	18.9	23	0.758	32	0.00			
39	46.8	2.0	35.1	33	0.755	46	0.00			
80	96.0	4.0	72.0	30	0.748	42	0.00			
120	144.0	6.0	108.0	50	0.759	70	0.01			
139	166.8	7.0	125.1	84	0.759	118	0.02	3471	0.767	4823
161	193.2	8.0	144.9	186	0.776	256	0.05			
179	214.8	9.0	161.1	337	0.762	470	0.10			
200	240.0	10.0	180.0	469	0.765	653	0.13			
220	264.0	11.0	198.0	685	0.766	953	0.20			
239	286.8	12.0	215.1	850	0.777	1170	0.25			
259	310.8	13.0	233.1	1001	0.773	1383	0.29	3631	0.761	5074
280	336.0	14.0	252.0	1091	0.787	1488	0.31			
300	360.0	15.0	270.0	1350	0.784	1846	0.39			
320	384.0	16.0	288.0	1428	0.776	1967	0.42	3306	0.772	4572
340	408.0	17.0	306.0	1538	0.791	2090	0.44	3221	0.770	4463
360	432.0	18.0	324.0	1747	0.785	2387	0.51			
380	456.0	19.0	342.0	1956	0.756	2746	0.58	3330	0.754	4684
417	495.0	20.6	371.3	1975	0.75	2789	0.59	*		
437	515.0	21.5	386.3	2077	0.763	2897	0.62			
461	539.0	22.5	404.3	2157	0.764	3005	0.64	3424	0.759	4793
483	561.0	23.4	420.8	2441	0.78	3351	0.71			
507	585.0	24.4	438.8	2629	0.796	3556	0.76	**		
528	606.0	25.3	454.5	2576	0.752	3630	0.77	2890	0.71	4242
557	635.0	26.5	476.3	2723	0.786	3717	0.79		moyenne	4735

CORRECTION POUR LE QUENCH: (DPM) = (CPM)/(0.675*ESR-0.202) ARRET DE L'UTILISATION DU COLLECTEUR AUTOMATIQUE

VARIATION DE L'ACTIVITÉ D'ENTRÉE L'ESSAI EST ARRETÉ APRES 585 HEURES D'INJECTION CONTINU DE PCP

CALCUL DE R AVEC NOMBRE DE VOLUMES DE PORE

FACTEUR RETARD = NOMBRE DE VOLUMES DE PORE POUR ATTEINDRE C/Co = 0.5

INTERPOLATION LINÉAIRE ENTRE LES DEUX POINTS DE MESURE DE CHAQUE COTÉ DE C/Co = 0.5

POINTS DE MESURE:

Vp = 306, C/Co = 44.3%

 $Vp = 324, \ C/Co = 50.6\%$

Vp(C/Co=0.5) = 324 - ((((0.506-0.5)/(0.506-0.443))*324-306))

Vp(C/Co=0.5)=R= 322.3

ESSAI DE TRANSPORT EN COLONNE, AVEC MODN, pH = 5.2-5.5

ECHANT.	TEMPS	TEMPS	NBR VOL.	ACTIV	ité a la so	RTIE		ACTI	VITE A L'ENT	REE
NO	(h)	(JR)	DE PORE	СРМ	ESR	DPM	C/Co	СРМ	ESR	DPM
0	0.0	0.0	0.0	21	0.726	34	0.000	1837	0.713	307
26	26.0	1.1	12.6	31	0.713	52	0.005			
29	29.0	1.2	14.1	31	0.717	51	0.005			
31	31.0	1.3	15.1	37	0.708	63	0.009	1734	0.703	297
47	47.0	2.0	23.0	41	0.678	75	0.012			
63	63.0	2.6	30.9	38	0.641	76	0.013			
100	100.0	4.2	49.3	37	0.725	60	0.008			
128	128.0	5.3	63.1	44	0.659	84	0.015			
145	145.0	6.0	71.6	39	0.706	66	0.010			
148	148.0	6.2	73.0	43	0.714	72	0.011			
175	175.0	7.3	86.4	43	0.722	71	0.011	1697	0.706	288
178	178.0	7.4	87.9	47	0.713	79	0.013	1809	0.746	282
193	193.0	8.0	95.3	41	0.679	74	0.012			
196	196.0	8.2	96.8	42	0.698	73	0.012			
268	268.0	11.2	132.5	70	0.700	121	0.026			
271	271.0	11.3	134.0	73	0.698	127	0.028			
292	292.0	12.2	144.4	93	0.633	190	0.047	1844	0.694	32:
295	295.0	12.3	145.9	103	0.717	171	0.041			
315	315.0	13.1	155.8	102	0.649	200	0.050			
323	323.0	13.5	159.7	109	0.685	195	0.048			
341	341.0	14.2	168.7	140	0.717	233	0.060			
349	349.0	14.5	172.6	169	0.707	287	0.076			
367	367.0	15.3	181.5	204	0.715	340	0.092			
371	371.0	15.5	183.5	220	0.729	356	0.097			
434	434.0	18.1	214.7	267	0.641	534	0.150			
438	438.0	18.3	216.7	302	0.712	507	0.142			
442	442.0	18.4	218.7	335	0.721	552	0.155	2114	0.689	374
458	458.0	19.1	226.6	355	0.643	706	0.202			
465	465.0	19.4	230.1	386	0.705	659	0.188			
474	474.0	19.8	234.6	363	0.641	726	0.208			
493	493.0	20.5	244.0	396	0.668	738	0.212			
500	500.0	20.8	247.4	469	0.691	827	0.238			
516	516.0	21.5	255.4	528	0.718	875	0.253	2007	0.66	38:
528	528.0	22.0	261.3	575	0.700	993	0.288			
594	594.0	24.8	294.0	422	0.655	813	0.234			
612	612.0	25.5	302.9	416	0.664	783	0.225		MOYENNE:	307

CORRECTION POUR LE QUENCH:

(DPM) = (CPM)/(1.338*ESR-0.358)

* L'ALIMENTATION EN PCP A ÉTÉ D'ENVIRON 15 μg/L POUR LA PÉRIODE DE 592 A 612

L'ÉQUILIBRE DE LA COLONNE A ÉTÉ AFFECTÉ, RENDANT INUTILISABLES LES MESURES SUBSÉQUENTES

ESSAI DE TRANSPORT EN COLONNE, SANS MODN, pH = 6.2-6.5

ECHANT.	TEMPS	TEMPS	NBR VOL.		ACTIVITÉ A	LA SORTIE		ACTIV	VITÉ A L'ENT	TRÉE
NO	(b)	(JR)	DE PORE	СРМ	ESR	DPM	C/Co	СРМ	ESR	DPM
0	0.0	0.0	0.0	30	0.741	43	0.000	1588	0.777	2186
4	4.0	0.2	2.7	46	0.765	64	0.012			
23	23.0	1.0	16.3	49	0.718	71	0.015			
29	29.0	1.2	20.4	59	0.770	82	0.019			
33	33.0	1.4	23.0	62	0.745	88	0.022			
47	47.0	2.0	33.0	92	0.784	126	0.039	1552	0.778	213-
55	55.0	2.3	38.6	159	0.757	223	0.082			
60	60.0	2.5	42.0	209	0.786	285	0.110			
93	93.0	3.9	65.8	570	0.765	793	0.335			
118	118.0	4.9	83.8	926	0.735	1326	0.571	1643	0.768	228
129	129.0	5.4	91.6	1015	0.740	1447	0.624			
137	137.0	5.7	97.2	999	0.759	1399	0.603			
156	156.0	6.5	110.8	1256	0.774	1734	0.751			
161	161.0	6.7	114.2	1327	0.778	1825	0.791			
179	179.0	7.5	127.1	1489	0.764	2075	0.902	1633	0.761	228
187	187.0	7.8	135.2	1507	0.763	2102	0.914			
201	201.0	8.4	149.5	1438	0.744	2042	0.888			
209	209.0	8.7	157.6	1326	0.751	1870	0.812			
227	227.0	9.5	176.1	1266	0.749	1789	0.776			
233	233.0	9.7	182.1	1323	0.740	1886	0.818			
250	250.0	10.4	199.6	1253	0.764	1746	0.756	1679	0.762	234
270	270.0	11.3	220.3	1597	0.753	2248	0.979	1665	0.762	232
285	285.0	11.9	233.5	1624	0.738	2320	1.010			
293	293.0	12.2	240.4	1538	0.766	2139	0.930	1606	0.757	225
304	304.0	12.7	250.1	1521	0.755	2137	0.930		moyenne	225
315	315.0	13.1	259.7	1485	0.750	2097	0.912			
341	341.0	14.2	282.8	1287	0.754	1810	0.785	24	0.737	3
354	354.0	14.8	294.2	1115	0.749	1576	0.681			
363	363.0	15.1	302.1	1070	0.709	1572	0.679			
378	378.0	15.8	315.3	1086	0.757	1523	0.658	23	0.766	3
382	382.0	15.9	318.6	1075	0.751	1516	0.655			
389	389.0	16.2	324.6	1005	0.756	1411	0.608			
402	402.0	16.8	336.1	959	0.743	1363	0.587			
408	408.0	17.0	340.4	840	0.741	1196	0.513			
430	430.0	17.9	357.0	647	0.705	954	0.406	22	0.749	3
450	450.0	18.8	372.1	498	0.716	727	0.305			
456	456.0	19.0	376.5	482	0.745	684	0.286			
474	474.0	19.8	390.1	384	0.749	543	0.224			
482	482.0	20.1	395.9	340	0.744	483	0.197	27	0.699	4
499	499.0	20.1	408.7	302	0.740	431	0.174		3.022	
507	507.0	20.8	414.6	294	0.763	410	0.174			
524	524.0	21.1	427.4	265	0.750	374	0.149			
			1		0.760	324	0.149			
532 554	532.0 554.0	22.2	433.3 449.9	232	0.718	303	0.127			

ECHANT.	TEMPS	TEMPS	NBR VOL.		ACTIVITÉ A	LA SORTIE		ACTI	VITÉ A L'ENT	rée
NO	(h)	(JR)	DE PORE	СРМ	ESR	DPM	C/Co	СРМ	ESR	DPM
577	577.0	24.0	473.7	140	0.704	207	0.075			
578	578.0	24.1	474.5	151	0.691	226	0.083			
581	581.0	24.2	477.3	154	0.748	218	0.080			
594	594.0	24.8	490.6	153	0.751	216	0.079			
600	600.0	25.0	495.2	151	0.736	216	0.079			
615	615.0	25.6	507.2	135	0.716	197	0.070	23	0.744	33
625	625.0	26.0	515.1	131	0.743	186	0.066			
639	639.0	26.6	526.2	114	0.751	161	0.054			
648	648.0	27.0	533.3	103	0.743	146	0.048			
669	669.0	27.9	550.2	101	0.759	141	0.046	21	0.745	30
690	690.0	28.8	567.0	82	0.749	116	0.034			
695	695.0	29.0	570.8	82	0.755	115	0.034			
717	717.0	29.9	588.5	80	0.738	114	0.034			
741	741.0	30.9	607.8	72	0.793	98	0.026	22	0.781	30
766	766.0	31.9	627.9	59	0.772	82	0.019			
769	769.0	32.0	630.1	63	0.779	87	0.022			
785	785.0	32.7	642.9	56	0.774	77	0.017			
792	792.0	33.0	648.3	54	0.754	76	0.017	23	0.774	32
809	809.0	33.7	661.9	53	0.762	74	0.016		moyenne:	33
831	831.0	34.6	679.6	51	0.763	71	0.015			
838	838.0	34.9	685.0	51	0.768	71	0.015			

CORRECTION POUR LE QUENCH

ARRET DE L'INJECTION DE PCP

(DPM) = (CPM)/(0.675*ESR-0.202)

CALCUL DE R	AVEC BILAN DE MASSE	
MASSE DE PCP ÉLUÉE TOTALE (μg)	1635 MASSE DE SOL DE LA COLONNE (g)	637.5
MASSE DE PCP MESURÉE RESTANTE DANS LE SOL (μg)	47 VOLUME D'EAU A SATURATION (cm3)	128
MASSE TOTALE DE PCP MESURÉE (μg)	1682 COEFFICIENT DE PARTAGE-RAPPORT DES MASS	ES
MASSE DE PCP INJECTÉE TOTALE (35 L*50 μg/L)	1750 Kd = 16.8	
RÉCUPÉRATION	96.1 %	
MASSE DE PCP INJECTÉE JUSQU'A C/Co = 1		
(28.1 L A 50 μg/L)	1405 FACTEUR RETARD CORRESPONDANT	
MASSE DE PCP ÉLUÉE JUSQU'A C/Co = 1 (μg)	877 $R = 1+(1.5/0.3)*Kd$	
MASSE DE PCP ADSORBÉE (μg)	85.0 $R = 85.0$	

CALCUL DE R AVEC NOMBRE DE VOLUMES DE PORE

FACTEUR RETARD = NOMBRE DE VOLUMES DE PORE A C/Co = 0.5

INTERPOLATION LINÉAIRE ENTRE LES DEUX POINTS DE MESURE DE CHAQUE COTE DE C/Co = 0.5

POINTS DE MESURE: Vp=65.8, C/Co=33.5%

Vp=83.8, C/Co=57.1%

Vp (A C/Co=0.5) = 83.8 - (((.571-.5)/(.571-.335))*(83.5-65.8))

Vp (A C/Co=0.5) = R =

78.5

ESSAI DE TRANSPORT EN COLONNE, AVEC MODN, pH = 6.2-6.5

ECHANT.	TEMPS	TEMPS	NBR VOL.	ACTIV	ité a la so	RTIE		ACTI	vité a l'ent	RÉE
NO	(h)	(JR)	DE PORE	СРМ	ESR	DPM	C/Co	СРМ	ESR	DPM
0	0.0	0.0	0.0	24	0.733	38	0.000	1505	0.727	244
4	4.0	0.2	2.7	40	0.726	65	0.010			
23	23.0	1.0	16.5	49	0.718	81	0.017			
29	29.0	1.2	20.6	49	0.710	83	0.017			
33	33.0	1.4	23.3	49	0.735	78	0.016			
47	47.0	2.0	33.4	51	0.683	92	0.021	1475	0.711	248
55	55.0	2.3	39.0	100	0.674	184	0.058			
60	60.0	2.5	42.5	138	0.734	221	0.074			
93	93.0	3.9	66.6	460	0.663	868	0.337			
118	118.0	4.9	84.8	826	0.681	1491	0.590	1506	0.728	244
129	129.0	5.4	92.7	867	0.691	1528	0.606			
137	137.0	5.7	98.3	992	0.693	1741	0.692			
156	156.0	6.5	112.1	1081	0.716	1799	0.716			
161	161.0	6.7	115.5	1123	0.719	1857	0.739			
179	179.0	7.5	128.6	1321	0.735	2110	0.842	1546	0.734	247
187	187.0	7.8	136.8	1267	0.715	2114	0.844			
201	201.0	8.4	151.3	1241	0.679	2252	0.900			
209	209.0	8.7	159.5	1168	0.707	1984	0.791			
227	227.0	9.5	178.2	1122	0.674	2061	0.822			
233	233.0	9.7	184.3	1261	0.692	2218	0.886			
250	250.0	10.4	202.0	1195	0.669	2222	0.888	1525	0.726	248
270	270.0	11.3	222.9	1650	0.701	2842	1.140	1582	0.718	262
285	285.0	11.9	236.3	1604	0.669	2983	1.197			
293	293.0	12.2	243.3	1552	0.712	2607	1.044	1510	0.712	253
304	304.0	12.7	253.0	1328	0.672	2451	0.981		MOYENNE:	249
315	315.0	13.1	262.8	1383	0.687	2461	0.985			
341	341.0	14.2	286.2	1416	0.683	2544	1.019	**	0.651	:
354	354.0	14.8	297.7	1217	0.661	2309	0.923			
363	363.0	15.1	305.6	1074	0.736	1712	0.680			
378	378.0	15.8	319.0	1022	0.722	1679	0.667	23	0.683	4
382	382.0	15.9	322.4	1045	0.705	1783	0.709			
389	389.0	16.2	328.5	1002	0.695	1750	0.696			
402	402.0	16.8	340.1	927	0.676	1694	0.673			
408	408.0	17.0	345.2	890	0.701	1533	0.607			
428	428.0	17.8	360.9	757	0.730	1222	0.481			
434	434.0	18.1	365.4	704	0.709	1190	0.468	26	0.769	
452	452.0	18.8	379.5	537	0.671	994	0.388			
460	460.0	19.2	385.6	474	0.697	824	0.319			
477	477.0	19.9	398.8	341	0.706	581	0.220			
485	485.0	20.2	404.9	296	0.715	494	0.185			
502	502.0	20.9	418.2	239	0.669	444	0.165			
510	510.0	21.3	424.3	233	0.697	405	0.149			
532	532.0	22.2	441.6	166	0.709	281	0.149			

ECHANT.	TEMPS	TEMPS	NBR VOL.	ACTIVI	TÉ A LA SO	RTIE	ACTIVITÉ A L'ENTRÉE			
NO	(h)	(JR)	DE PORE	СРМ	ESR	DPM	C/Co	СРМ	ESR	DPM
555	555.0	23.1	465.2	154	0.716	256	0.088			
556	556.0	23.2	465.9	167	0.696	291	0.102			
559	559.0	23.3	468.8	155	0.706	264	0.091			
572	572.0	23.8	482.0	146	0.685	261	0.090			
578	578.0	24.1	486.7	142	0.716	236	0.080			
593	593.0	24.7	498.8	131	0.725	214	0.071	24	0.707	41
603	603.0	25.1	506.8	129	0.688	229	0.077			
617	617.0	25.7	518.0	112	0.686	200	0.065			
626	626.0	26.1	525.2	97	0.680	176	0.055			
647	647.0	27.0	542.2	87	0.660	165	0.051	23	0.711	39
668	668.0	27.8	559.3	82	0.674	151	0.045			
673	673.0	28.0	563.1	74	0.707	126	0.035			
695	695.0	29.0	581.0	67	0.671	124	0.034			
719	719.0	30.0	600.6	66	0.724	108	0.028	20	0.717	33
744	744.0	31.0	620.9	53	0.660	101	0.025			
747	747.0	31.1	623.1	54	0.711	91	0.021			
763	763.0	31.8	636.0	57	0.725	93	0.022			
770	770.0	32.1	641.5	50	0.719	83	0.017	21	0.715	35
787	787.0	32.8	655.3	53	0.718	88	0.019	** 1	MOYENNE	40
809	809.0	33.7	673.2	49	0.736	78	0.015			
816	816.0	34.0	678.7	50	0.706	85	0.018			

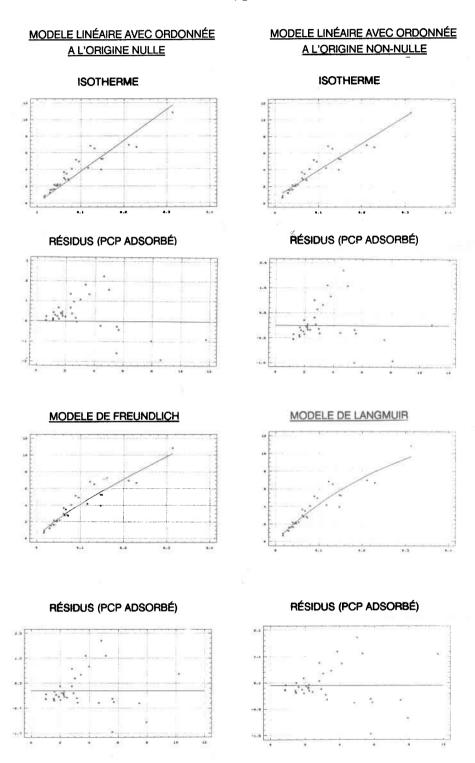
CALCUL DE	R A	AVEC BILAN DE MASSE
MASSE DE PCP ÉLUÉE TOTALE (µg)	1766	MASSE DE SOL DE LA COLONNE (g) 658.5
MASSE DE PCP RESTANT DANS LE SOL (μg)	41	VOLUME D'EAU A SATURATION (cm3) 126.5
MASSE TOTALE DE PCP MESURÉE (µg)	1807	COEFFICIENT DE PARTAGE-RAPPORT DES MASSES
MASSE DE PCP INJECTÉE (35 L*50 μg/L)	1750	Kd = 18.1
RÉCUPÉRATION	103.2%	96
MASSE DE PCP INJECTÉE JUSQU'A SATURATION C	C/Co = 1	
(28.2 L A 50 μg/L)	1410	FACTEUR RETARD CORRESPONDANT
MASSE DE PCP ÉLUÉE JUSQU'A SATURATION	815	R = 1 + (1.55/0.3) * Kd
MASSE DE PCP ADSORBÉE (µg)	595	R = 94.5

CALCUL DE R AVEC NOMBRE DE VOLUMES DE PORE FACTEUR RETARD = NOMBRE DE VOLUMES DE PORE A C/Co = 0.5 INTERPOLATION LINÉAIRE ENTRE LES DEUX POINTS SITUÉS DE CHAQUE COTE DE C/Co = 0.5 POINT MESURES: Vp=66.6, C/Co=33.7% Vp=84.8, C/Co=59.0% Vp(C/Co=0.5) = 84.8 - ((0.59-0.5)/(0.59-0.337)*(84.8-66.6)) Vp(C/Co=0.5) = R 78.3

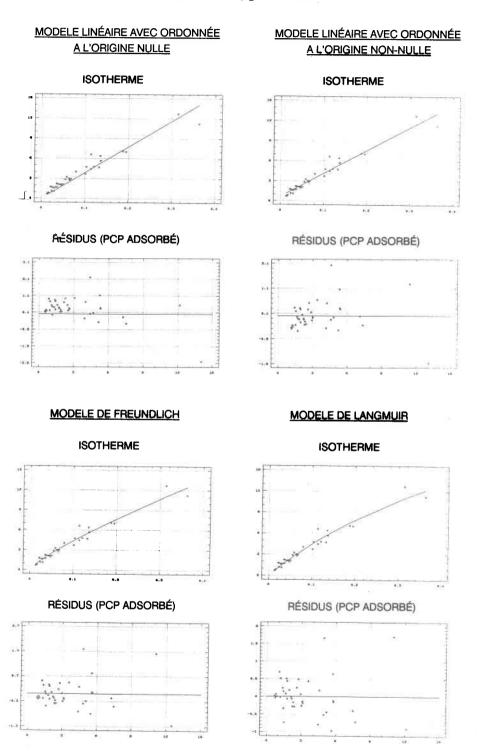
ANNEXE 6

ISOTHERMES D'ADSORPTION ET ANALYSES STATISTIQUES DES RÉSIDUS

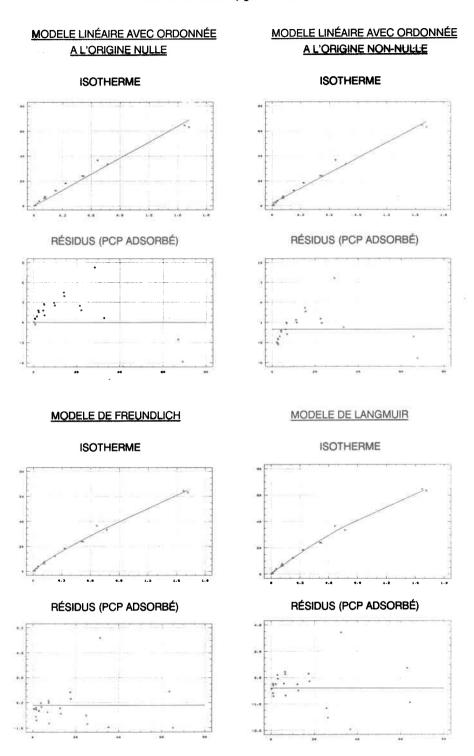
ISOTHERMES D'ADSORPTION SANS MODN, pH = 5.2



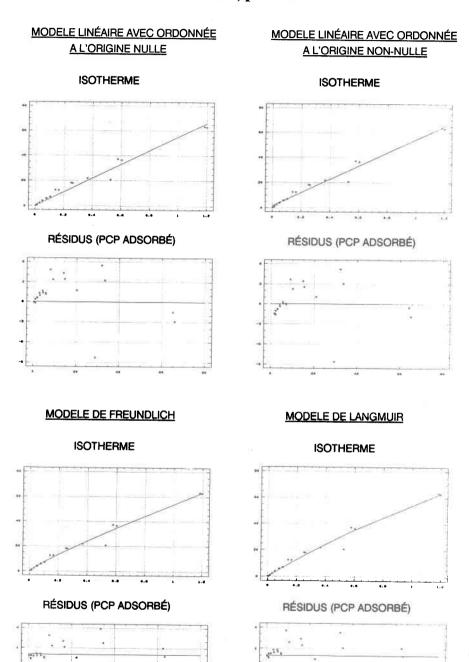
ISOTHERMES D'ADSORPTION AVEC MODN, pH = 5.2



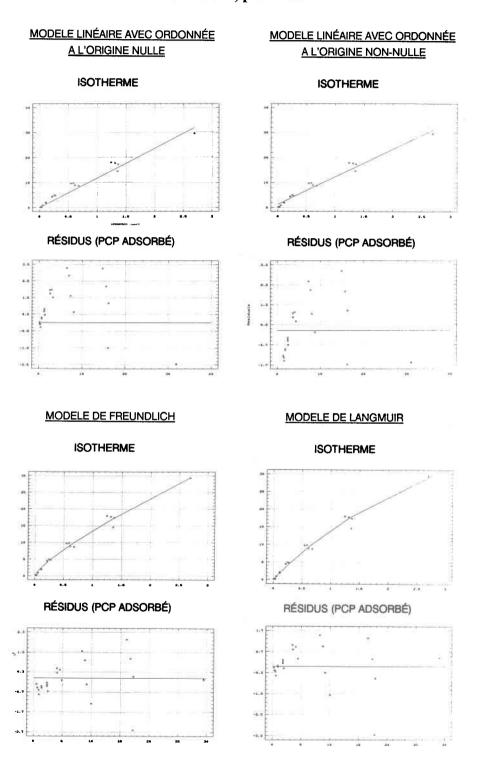
ISOTHERMES D'ADSORPTION SANS MODN, pH = 5.4



ISOTHERMES D'ADSORPTION AVEC MODN, pH = 5.4



ISOTHERMES D'ADSORPTION SANS MODN, pH = 6.1



ISOTHERMES D'ADSORPTION AVEC MODN, pH = 6.1

