

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau, Terre et Environnement

**DESTRUCTION PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE D'HYDROCARBURES AROMATIQUES
POLYCYCLIQUES CONTENUS DANS DES MATRICES FORTEMENT CONTAMINÉES**

Par
Lan Huong Tran

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
philosophiae doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur externe	Patrick Béron Université du Québec à Montréal
Examineur externe	Jean-Sébastien Dubé École de Technologie Supérieure
Examineur interne	Satinder K. Brar INRS-ETE
Codirecteurs de recherche	Patrick Drogui INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Guy Mercier INRS-ETE
Directeur de recherche	Jean-François Blais INRS-ETE

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Centre Eau, Terre et Environnement de l'Institut National de la Recherche Scientifique, Université du Québec sous le support financier du CRSNG (programme projet stratégique), du programme de Chaires de recherche du Canada et de Filter Innovations Inc.

Tout d'abord, je désire vivement remercier M. Jean-François Blais pour m'avoir permis de faire partie de son équipe, pour m'avoir soutenue, orientée et aussi pour les précieux conseils qu'il m'a donnés pendant toute la durée de mes travaux.

Je voudrais aussi remercier mon codirecteur M. Patrick Drogui pour l'encadrement apporté, autant théorique que technique, pendant les essais au laboratoire. Je le remercie sincèrement de l'attention particulière qu'il a accordée à mon travail (technique de rédaction, présentation, etc.) et pour toutes les autres formes d'aide données pendant la durée de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à mon codirecteur M. Guy Mercier pour sa disponibilité et ses conseils avisés.

Je tiens à remercier M. Mario Bergeron, professeur à l'INRS-ETE et Mme Catherine Mulligan, professeure à l'université Concordia pour leur présence en tant qu'examineur au cours de mon examen doctoral.

Je remercie tout particulièrement les membres de la coopération entre l'INRS, l'Académie des Sciences et Technologies du Vietnam et l'Institut de Chimie, particulièrement mes collègues au laboratoire d'application informatique en recherche chimique - Vietnam pour leur aide et leur encouragement.

Mes remerciements vont aussi aux techniciens de l'INRS-ETE Stéphane Prémont, Michèle Bordeleau et Sébastien Duval pour leur soutien technique au laboratoire. Un remerciement particulier est adressé à Pauline Fournier pour son savoir et sa présence lors des innombrables « crises » du GC-MS.

De même, je ne voudrais surtout pas oublier les membres de l'équipe d'assainissement et, en particulier, Julia Mouton, Myriam Chartier, Aurélie Dhenain et Xue Jing Zheng qui m'ont été d'une aide très précieuse dans l'extraction, l'analyse et l'interprétation des résultats portant sur les surfactants et les HAP.

Dans ces remerciements, je ne peux oublier mes amis pour leur amitié et leur appui constant pendant mes nombreuses années d'étude.

Je ne peux nommer ici toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont aidée et encouragée mais je les en remercie vivement. Mille fois merci à vous tous !!!

Une mention spéciale pour ma famille et ma belle-famille qui ont toujours été présentes malgré la distance et qui ont su me supporter pendant ces années d'expatriation.

Enfin, un gros MERCI est adressé à mon époux et mon fils pour leur soutien permanent et leurs encouragements.

RÉSUMÉ

La pollution de l'environnement par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) représente un défi majeur auquel doivent inéluctablement faire face les scientifiques et les gestionnaires de l'environnement. Ces composés organiques sont, pour la plupart, réfractaires, non oxydables ou difficilement oxydables biologiquement et chimiquement. Les recherches actuelles visent donc à limiter la contamination de l'environnement par ces composés d'origine industrielle en proposant de nouvelles technologies. De ce point de vue, les techniques électrolytiques sont particulièrement intéressantes. L'intérêt de ces techniques réside surtout dans leur aspect non polluant, l'absence de produits chimiques, et leur facilité d'automatisation.

L'objectif central de ce projet est d'évaluer l'efficacité d'un procédé d'électro-oxydation pour le traitement d'effluents issus de procédés de décontamination de sols et de déchets d'aluminerie contaminés par des HAP.

L'action directe du courant électrique, obtenue par décharge anodique de la molécule d'eau (formation de radicaux libres) et l'action indirecte obtenue par génération *in situ* d'un oxydant en solution devraient permettre la transformation des grosses molécules de HAP en petites molécules non toxiques ou moins toxiques et biodégradables, ou encore, permettre l'oxydation complète de ces composés organiques en dioxyde de carbone.

Dans le cadre de ce projet, différentes unités électrolytiques (cellules parallélépipédique et cylindrique) comprenant des électrodes catalytiques de formes rectangulaire, concentrique ou circulaire ont été testées. Les travaux ont premièrement consisté à évaluer l'efficacité de l'électro-oxydation pour la dégradation des HAP présents dans une solution synthétique de créosote. Lors de ces essais, les effets de différents paramètres expérimentaux sur le système

électrolytique ont été évalués (type d'électrodes, intensité de courant, temps de rétention, pH, concentration en électrolyte, conductivité, etc.).

L'application du procédé d'électro-oxydation avec une cellule parallélépipédique sur des solutions synthétiques de créosote a permis d'atteindre des taux d'abattement global de HAP allant jusqu'à 87% et des taux d'élimination d'hydrocarbures aliphatiques se situant autour de 84%. En outre, des rendements d'enlèvement de la demande chimique en oxygène (DCO) de 62% et plus de 65% d'élimination des huiles et graisses (H&G) ont également été obtenus. Des tests d'estimation de la toxicité de l'effluent (avant et après traitement) basés sur la létalité aiguë du crustacé *Daphnia magna* et sur la bactérie luminescente *Vibrio fischeri* ont été effectués. Des unités de toxicité (UT) relativement élevées sur le crustacé *Daphnia magna* et sur la bactérie luminescente *Vibrio fischeri* de 4 762 UT et 1 000 UT ont été respectivement mesurées dans l'effluent de créosote non traité. En comparaison, des valeurs de 453 et 200 UT ont été respectivement mesurées dans l'effluent traité par électro-oxydation, soit 91% de réduction de toxicité sur le crustacé *Daphnia magna* et 80% de réduction sur la bactérie luminescente *Vibrio fischeri*. Dans ces conditions, le coût total du traitement optimal de la solution synthétique de créosote (incluant seulement les coûts d'énergie et de réactifs) se situerait entre 1.30 et 1.50 \$CAN m⁻³.

Des cellules électrolytiques de forme cylindrique comprenant des électrodes concentriques ou circulaires (anode : Ti/IrO₂ ou Ti/SnO₂; cathode : Ti) ont également été conçues et testées en terme de la capacité de dégradation des HAP présents dans la solution de créosote. Les premiers résultats enregistrés ont indiqué des taux de dégradation allant jusqu'à 87% avec un coût de traitement se situant entre 0.33 et 1.14 \$CAN m⁻³. Une série d'essais a aussi été effectuée en mode continu et a montré que des rendements d'élimination des HAP supérieurs à 80% peuvent

être maintenus pendant une période de 18 h. Une baisse de l'efficacité est toutefois observée après cette période de traitement.

Des essais d'oxydation avec le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ont aussi été réalisés avec une solution synthétique de créosote, ceci afin de comparer l'efficacité de l'électro-oxydation par rapport à l'oxydation chimique. Ce procédé permet la formation en milieu aqueux de radicaux hydroxyles, entités fortement oxydantes, et donc susceptibles de dégrader des HAP en des composés qui sont moins toxiques et biodégradables. Lors de ces essais, les effets de différents paramètres expérimentaux ont été évalués (concentrations initiales de Fe et de H_2O_2 , pH, etc.). L'application du procédé de Fenton a permis d'atteindre un taux d'abattement global de HAP totaux ($[\text{HAP}]_i = 342 \text{ mg L}^{-1}$) allant jusqu'à 48%. Les meilleurs taux de dégradation ont été enregistrés pour le NAP (75.4%), l'acénaphthylène (59.5%) et l'acénaphthène (59.6%). Le coût total du traitement optimal de la solution synthétique de créosote se situerait, dans ce cas, entre 0.96 et 1.28 \$CAN m^{-3} .

Une partie de cette recherche visait également à évaluer les sous-produits générés lors de l'oxydation électrochimique des HAP. Des solutions contenant un surfactant (CAS) et des molécules de HAP (2 cycles : naphthalène – NAP ou 4 cycles : pyrène - PYR) ont été préparées et étudiées à la suite de leur traitement par voie électrolytique. L'identification des sous-produits de dégradation a été réalisée à l'aide de l'analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Le chloronaphthalène et le chloropyrène ont été formés pendant le processus d'électro-oxydation mais ils sont dégradés après 90 min de traitement. La naphthoquinone a été identifiée comme sous-produit principal de l'électro-oxydation du NAP et peut subir une transformation subséquente afin d'obtenir une ouverture de cycle aromatique. Par comparaison, le PYR est principalement transformé en chloropyrène, suivi de la ré-aromatisation

et de la formation du benzo(c)cinnolin, 2-chloro. Le benzo(c)cinnolin, 2-chloro peut par la suite être oxydé pour former le sulfonyl-bis (2-nitriloxidophenyl).

Enfin, l'application du procédé d'électro-dégradation a été expérimentée sur des effluents réels issus de la décontamination, par flottation à l'aide d'un surfactant (CAS), de déchets d'aluminerie et de sols contaminés par les HAP. Les conditions optimales définies en cours de projet ont permis d'atteindre des taux d'abattement totaux de HAP allant de 44 à 54% selon le type de déchet et les concentrations initiales de HAP. Le coût total de ce procédé électrochimique (incluant seulement les coûts d'énergie et de réactifs) se situerait entre 99 et 154 \$CAN par tonne métrique (tm) de matériel décontaminé.

Le procédé d'électro-oxydation développé présente de nombreux avantages (simplicité d'opération, facilité d'automatisation et faibles besoins en produits chimiques). Le procédé s'est avéré efficace pour dégrader les HAP dans la solution de créosote, les HAP dans les déchets d'aluminerie et les HAP dans les sols contaminés. En plus, ce procédé d'électro-oxydation a permis de diminuer la toxicité et d'éliminer d'autres composés organiques.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	v
TABLE DES MATIÈRES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xv
LISTE DES FIGURES	xvii
LISTE DES ÉQUATIONS	xxi
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xxv
CHAPITRE 1	1
SYNTHÈSE	1
1. SYNTHÈSE	3
1.1 Introduction	3
1.2 Problématique.....	6
1.3 Revue de la littérature.....	8
1.3.1 Généralités sur les HAP	8
1.3.2 Source d'émission des HAP.....	10
1.3.3 Toxicité des HAP	15
1.3.4 Réglementations et lois concernant les HAP	17
1.3.5 Décontamination de matrices polluées par les HAP	20
1.3.6 Généralités sur les surfactants et les techniques de lavage.....	32
1.3.7 Électrochimie et traitement environnemental.....	37
1.4 Hypothèses de travail et objectifs de recherche.....	47
1.4.1 Hypothèses	47
1.4.2 Objectifs de recherche.....	48
1.4.3 Originalité de l'étude.....	48

1.5	<i>Démarche méthodologique</i>	50
1.5.1	Préparation de solutions sythétiques de HAP	51
1.5.2	Montage et caractéristiques des cellules d'électro-oxydation	52
1.5.3	Technique expérimentale	57
1.5.4	Méthodes analytiques	64
1.6	<i>Discussion et intégration des résultats</i>	69
1.6.1	Dégradation électrochimique des HAP présents dans la solution de créosote lors de l'utilisation d'une anode déployée de titane recouverte d'oxyde de ruthénium	69
1.6.2	Oxydation électrolytique des HAP de la solution de créosote par utilisation de l'anode déployée de titane recouverte d'oxyde d'iridium et d'oxyde d'étain.....	71
1.6.3	Comparaison entre le procédé Fenton et le procédé d'oxydation électrochimique pour élimination des HAP dans une solution de surfactant amphotérique.....	73
1.6.4	Traitement combiné des déchets dangereux contaminés en HAP par flottation avec surfactant suivie d'une dégradation électrochimique.....	74
1.7	<i>Résumés des articles</i>	76
1.7.1	Dégradation électrochimique des HAP dans la solution de créosote en utilisant l'anode déployée de titane recouverte d'oxyde de ruthénium	76
1.7.2	Oxydation électrolytique des HAP dans la solution de créosote en utilisant l'anode déployée de titane recouverte d'oxyde d'iridium et d'oxyde d'étain.....	77
1.7.3	Comparaison entre le procédé Fenton et le procédé d'oxydation électrochimique pour élimination des HAP dans une solution de surfactant amphotérique.....	78
1.7.4	Traitement combiné des déchets dangereux contaminé en HAP par flottation avec surfactant suivie d'une dégradation électrochimique.....	79
1.8	<i>Conclusions et recommandations</i>	80
1.9	<i>Bibliographie</i>	84

CHAPITRE 2	95
2. ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN CREOSOTE SOLUTION USING RUTHENIUM OXIDE ON TITANIUM EXPANDED MESH ANODE	97
<i>Abstract.....</i>	<i>97</i>
<i>2.1 Introduction</i>	<i>99</i>
<i>2.2 Background.....</i>	<i>100</i>
<i>2.3 Materials and methods.....</i>	<i>103</i>
2.3.1 Creosote and PAH solubilisation	103
2.3.2 Electrochemical treatment of creosote solution.....	103
2.3.3 Analytical techniques	105
2.3.4 Economic aspect.....	109
<i>2.4 Results and discussion</i>	<i>109</i>
2.4.1 PAH solubilization from creosote	109
2.4.2 Electrochemical oxidation of PAHs in creosote solution.....	112
2.4.3 Effectiveness and reproducibility of electro-oxidation performance in treating COS.....	126
<i>2.5 Conclusions.....</i>	<i>133</i>
<i>2.6 Acknowledgments.....</i>	<i>134</i>
<i>2.7 Nomenclature.....</i>	<i>135</i>
<i>2.8 References.....</i>	<i>136</i>
CHAPITRE 3	143
3. ELECTROLYTIC OXIDATION OF POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS FROM CREOSOTE SOLUTION USING Ti/IrO₂ AND Ti/SnO₂ CIRCULAR MESH ELECTRODES.....	145
<i>3.1 Abstract.....</i>	<i>145</i>
<i>3.2 Introduction</i>	<i>146</i>

3.3	<i>Experimental and methods</i>	148
3.3.1	Creosote oily effluent.....	148
3.3.2	Electrolytic cells.....	149
3.3.3	Experimental set-up and operation.....	152
3.3.4	Analysis.....	155
3.4	<i>Results and discussion</i>	156
3.4.1	Selection of electrolytic cell configuration and anode material	156
3.4.2	Recirculation batch tests using Ti/SnO ₂ circular mesh anode	163
3.4.3	Efficacy and reproducibility of batch electro-oxidation treatment of creosote effluent.....	173
3.4.4	Combining successively batch and continuous electro-oxidation treatment of creosote oily effluent	174
3.5	<i>Conclusion</i>	178
3.6	<i>Acknowledgments</i>	179
3.7	<i>References</i>	180
CHAPITRE 4		185
4. COMPARAISON	BETWEEN FENTON OXIDATION PROCESS AND	
	ELECTROCHEMICAL OXIDATION FOR PAH REMOVAL FROM AN AMPHOTERIC	
	SURFACTANT SOLUTION	187
4.1	<i>Abstract</i>	187
4.2	<i>Introduction</i>	189
4.3	<i>Materials and methods</i>	193
4.3.1	Creosote oily solution (COS).....	193
4.3.2	Preparation of individual NAP and PYR solutions	194
4.3.3	Fenton oxidation.....	194
4.3.4	Electrochemical oxidation.....	195
4.3.5	Extraction and purification procedure.....	197

4.3.6	Gas chromatography analysis.....	197
4.3.7	Formation of oxidation by-products.....	198
4.3.8	Analytical techniques	198
4.3.9	Economic.....	199
4.4	<i>Results and discussion</i>	200
4.4.1	PAH oxidation in COS using Fenton oxidation	200
4.4.2	PAH oxidation in COS using electrochemical oxidation	205
4.4.3	Electrochemical oxidation of NAP and PYR solutions.....	206
4.4.4	By-products formation	214
4.4.5	Proposed mechanisms of NAP and PYR degradation.....	226
4.5	<i>Conclusion</i>	228
4.6	<i>Acknowledgments</i>	229
4.7	<i>Nomenclature</i>	230
4.8	<i>References</i>	231
CHAPITRE 5		237
5. COUPLING EXTRACTION-FLOTATION WITH SURFACTANT AND ELECTROCHEMICAL DEGRADATION FOR THE TREATMENT OF PAH CONTAMINATED HAZARDOUS WASTES		239
5.1	<i>Abstract</i>	239
5.2	<i>Introduction</i>	240
5.3	<i>Materials and methods</i>	245
5.3.1	Aluminium waste samples	245
5.3.2	Soil samples	245
5.3.3	PAH extraction with surfactant.....	246
5.3.4	Preparation of FCO suspension for electrochemical treatment.....	247
5.3.5	Electrochemical oxidation of FCO suspension	248

5.3.6	Analytical techniques	249
5.3.7	Economic aspect.....	250
5.4	<i>Results and discussion</i>	251
5.4.1	PAH extraction from aluminium industry waste (AIW)	251
5.4.2	Electrochemical treatment of FCO-AIW suspension	254
5.4.3	PAH extraction from soils.....	262
5.4.4	Electrochemical treatment of FCO-Soil suspension	265
5.5	<i>Conclusion</i>	268
5.6	<i>Acknowledgments</i>	269
5.7	<i>Nomenclature</i>	270
5.8	<i>References</i>	271

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Propriétés physiques et chimiques de quelques HAP (Bernal-Martinez, 2005; Muller Pavel, 2000)	10
Tableau 1.2	Principales sources de HAP au Canada en 1990 (Gouvernement du Canada, 1994)	12
Tableau 1.3	Composition de la créosote (Gouvernement du Canada, 1993).....	13
Tableau 1.4	Concentrations en HAP (mg kg^{-1}) dans les sols contaminés (Juhasz et Naidu, 2000).....	15
Tableau 1.5	Données toxicologiques relatives aux principaux HAP (Hanna, 2004).....	16
Tableau 1.6	Comparaison des seuils réglementaires (mg kg^{-1}) de quelques HAP courants dans les sols pour des usages commerciaux et/ou industriels.....	18
Tableau 1.7	Principales souches bactériennes aérobies participant à la dégradation des HAP (Bernal-Martinez, 2005)	21
Tableau 1.8	HAP suivis et contrôlés au sein de la méthode d'analyse.....	65

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Distribution géographique des 5 125 terrains contaminés dans les régions administratives du MDDEP du Québec en décembre 2001	4
Figure 1.2	Catégories de contaminants retrouvés dans les sites contaminés répertoriés par le Ministère de l'Environnement du Québec en 2001	5
Figure 1.3	Répartition des terrains selon la technique de réhabilitation employée	6
Figure 1.4	Structure moléculaire des HAP parentaux les plus communs (Desbiens, 2004)	8
Figure 1.5	Formation d'une micelle dans la solution de surfactant.....	32
Figure 1.6	Schéma d'une cellule de flottation (Bouchard, 2001).....	37
Figure 1.7	Schéma descriptif de l'oxydation anodique de composés organiques	40
Figure 1.8	Description de la méthode expérimentale	51
Figure 1.9	Cellule parallélépipédique à électrodes rectangulaire	53
Figure 1.10	Cellule cylindrique à électrodes concentriques.....	55
Figure 1.11	Cellule cylindrique à électrodes circulaires	56
Figure 1.12	Montage expérimental No. 1	57
Figure 1.13	Montage expérimental No. 2.....	60
Figure 1.14	Étapes d'extraction des HAP de la solution aqueuse	67
Figure 2.1	Electrolytic cell	104
Figure 2.2	Effect of charge loading on the yields of PAH degradation and on energy consumption (current density = 9.23 mA cm^{-2} , without initial pH adjustment ($\text{pH}_i = 6.0$), $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 21^\circ\text{C}$).....	117
Figure 2.3	Effect of temperature on the residual PAH concentrations (current density = 9.23 mA cm^{-2} , treatment time = 90 min, without initial pH adjustment ($\text{pH}_i = 6.0$), $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 500 \text{ mg L}^{-1}$).....	126

Figure 3.1	Configuration of electrolytic cells using cylindrical electrodes: C ₁ (anode: Ti/IrO ₂ ; cathode: Ti)	150
Figure 3.2	Configuration of electrolytic cells using circular electrodes: C ₂ (anode: Ti/IrO ₂ ; cathode: Ti) and Cell-3 (anode: Ti/SnO ₂ ; cathode: Ti)	152
Figure 3.3	Schematic view of the electro-oxidation cell with a recirculation loop	154
Figure 3.4	Variation of cell potential and pH with the reaction time using the electrochemical C ₃ during the recycling batch tests (operating conditions: current density: 15 mA/cm ² , recycling rate: 3.6 L/min).....	167
Figure 3.5	Variation of residual PAHs and yields of PAH degradation with the reaction time using the electrochemical C ₃ during the recycling batch tests (operating conditions: current density: 15 mA/cm ² , recycling rate: 3.6 L/min).....	167
Figure 3.6	First-order relationship of PAH degradation by electrochemical oxidation using the C ₃ during the recycling batch tests (operating conditions: current density: 15 mA/cm ² ; recycling rate: 3.6 L/min).....	168
Figure 3.7	Variation of normalized concentration with the reaction time using the electrochemical C ₃ during continuous mode operation at different HRT (operating conditions: current density: 15 mA/cm ²). Values reported after a period of time equal to three HRT	177
Figure 4.1	Electrolytic cell	196
Figure 4.2	Solubilization of NAP and PYR by CAS surfactant: (●) NAP; (○) PYR.....	208
Figure 4.3	Degradation kinetics of NAP and PYR in CAS solutions during electrochemical treatment operated at 9.23 mA/cm ² ; Initial NAP = 106 mg/L; Initial PYR = 54 mg/L: (●) NAP; (○) PYR.....	210
Figure 4.4	Variation of chemical oxygen demand (COD) in NAP and PYR synthetic solutions during electrochemical treatment operated at 9.23 mA/cm ² ; Initial [COD] _{NAP} = 1188 mg/L; Initial [COD] _{PYR} = 1271 mg/L: (●) NAP; (○) PYR	213

Figure 4.5	Chromatograms extracts obtained before, during (60 min) and after (90 min) of NAP electrooxidation in CAS surfactant solution. Current density = 9.23 mA/cm^2 ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ mg/L}$; $[\text{CAS}] = 1 \text{ g/L}$	215
Figure 4.6	Mass spectra of components (A-1), (A-2), (A-3) and (A-4) produced by NAP electrooxidation.....	218
Figure 4.7	Chromatograms extracts obtained before, during (60 min) and after (90 min) of PYR electrooxidation in CAS surfactant solution. Current density = 9.23 mA/cm^2 ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ mg/L}$; $[\text{CAS}] = 1 \text{ g/L}$	219
Figure 4.8	Mass spectra of components (B-1), (B-2) and (B-3) produced by PYR electrooxidation .	222
Figure 4.9	Chromatograms extracts obtained before, during (60 min) and after (90 min) by CAS electrooxidation. Current density = 9.23 mA/cm^2 ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ mg/L}$; $[\text{CAS}] = 1 \text{ g/L}$	224
Figure 4.10	Mass spectra of some by-products of CAS electrooxidation	225
Figure 4.11	NAP (A) and PYR (B) electrooxidation pathways in the presence of CAS	227
Figure 5.1	Flowsheet of the PAH decontamination process of contaminated hazardous wastes	244

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1	$MSR = (S_{HAP,micelle} - S_{HAP,CMC}) / (C_{surf} - CMC) \dots\dots\dots$	33
Équation 1.2	$K_m = \frac{X_m}{X_a} \dots\dots\dots$	34
Équation 1.3	$X_m = (S_{HAP,micelle} - S_{HAP,CMC}) / (C_{surf} - CMC + S_{HAP,micelle} - S_{HAP,CMC}) = MSR / (1 + MSR) \dots\dots\dots$	34
Équation 1.4	$X_a = S_{HAP,CMC} \cdot V_{eau} \dots\dots\dots$	34
Équation 1.5	$K_m = \frac{1}{V_{eau} \cdot S_{HAP,CMC}} \left(\frac{MSR}{1 + MSR} \right) \dots\dots\dots$	34
Équation 1.6	$H_2O + M \rightarrow M[OH^\circ] + H^+ + e^- \dots\dots\dots$	38
Équation 1.7	$R + M[OH^\circ] \rightarrow M + RO + H^+ + e^- \dots\dots\dots$	38
Équation 1.8	$H_2O + M[OH^\circ] \rightarrow M + O_2 + 3H^+ + 3e^- \dots\dots\dots$	39
Équation 1.9	$2SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S_2O_8 + 2e^- \dots\dots\dots$	39
Équation 1.10	$Cl^- + 2H_2O \rightarrow HClO + H_3O^+ + 2e^- \dots\dots\dots$	39
Équation 1.11	$O_{2(dissous)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \dots\dots\dots$	39
Équation 1.12	$\dots\dots\dots$	40
Équation 1.13	$\eta_t = \frac{Q_{O2} - (Q_{O2})_{orga}^t}{Q_{O2}} \dots\dots\dots$	41
Équation 1.14	$\eta = \frac{[(DCO)_t - (DCO)_{t+\Delta t}]}{8I \cdot \Delta t} FV \dots\dots\dots$	41
Équation 1.15	$\eta_m = \frac{[DCO_0 - DCO_t] \cdot FV}{8 \cdot I \cdot t} \dots\dots\dots$	42

Équation 1.16	$\eta_m = \frac{q_r}{q_t}$	42
Équation 1.17	$I_{lim} = nFK_S AC$	43
Équation 1.18	$I_{lim}(t) = 4FAK_S DCO(t)$	43
Équation 1.19	$DEO = \eta_m \cdot \frac{32.I.\tau}{4.F.V}$	44
Équation 1.20	$X(\%) = \frac{DEO}{(DCO)_0} \cdot 100$	44
Équation 2.1	$H_2O + M \rightarrow M[OH^\bullet] + H^+ + e^-$	101
Équation 2.2	$R + M[OH^\bullet] \rightarrow M + RO + H^+ + e^-$	101
Équation 2.3	$R + M[OH^\bullet] \rightarrow M + mCO_2 + nH_2O + H^+ + e^-$	102
Équation 2.4	$H_2O + M[OH^\bullet] \rightarrow M + O_2 + 3H^+ + 3e^-$	102
Équation 3.1	$2H_2O \rightarrow 2OH_{ads}^\circ + 2H^+ + 2e^-$	148
Équation 3.2	$M + H_2O \rightarrow M(HO^\bullet) + H^+ + e^-$	161
Équation 3.3	$M(HO^\bullet) \rightarrow MO + H^+ + e^-$	161
Équation 3.4	$MO + R \rightarrow M + RO$	161
Équation 3.5	$MO \rightarrow M + \frac{1}{2}O_2$	161
Équation 3.6	$R_{(aq)} + xM(HO^\bullet)_{ads} \rightarrow xM + \text{Mineralization(products)} + yH^+ + ye^-$	162
Équation 3.7	$M(HO^\bullet)_{ads} \rightarrow M + \frac{1}{2}O_2 + H^+ + e^-$	162

Équation 3.8	$-Ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k.t$	165
Équation 4.1	$MSR = \frac{C_o - C_{O,CMC}}{C_s - C_{CMC}}$	207
Équation 4.2	$-Ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k.t$	209
Équation 4.3	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	212
Équation 4.4	$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + Cl^- + H^+$	212

LISTE DES ABRÉVIATIONS

η_m	Efficacité moyenne du courant électrique;
A	Surface géométrique de l'électrode;
AMBI	Amino-5 méthyl-6 benzimidazolone-2;
ANT	Anthracène;
BAA	Benzo (a) anthracène;
BAP	Benzo (a) pyrène;
BBF	Benzo (b) fluoranthène;
BJF	Benzo (j) fluoranthène;
BJK	Benzo (b,j,k) fluoranthène;
BKF	Benzo (k) fluoranthène;
BPR	Benzo (g,h,i) pérylène;
C	Concentration du polluant;
C ₁₀ -C ₅₀	Chaînes carbonées de 10 à 50 atomes de carbone;
CAS	Cocamidopropyl hydroxysultaine;
CHR	Chrysène;
CMC	Concentration micellaire critique;
COD	Carbone organique dissous;
COT	Carbone organique total;
C _{surf}	Concentration du surfactant à laquelle S _{HAP,micelle} est évaluée;
DBA	Dibenzo (a,h) anthracène;
DBO	Demande biochimique en oxygène (mg O ₂ L ⁻¹);
DBO ₅	Demande biochimique en oxygène (5 jours) (mg O ₂ L ⁻¹);
DCO	Demande chimique en oxygène (mg O ₂ L ⁻¹);
DDB	Diamant dopé bore;
DOE	Demande électrochimique en oxygène;
F	Constante de Faraday (96500 Ceq ⁻¹);
FLE	Fluoranthène;
FLU	Fluorène;
GERLED	Groupe d'étude et de restauration des lieux d'élimination de déchets;
H&G	Huiles et graisses;
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques;
HH	Hydrocarbures halogénés;
HLB	Balance hydrophile-lipophile;
HMA	Hydrocarbures monocycliques aromatiques;
I	Intensité de courant (A);
I _{appl}	Intensité de courant appliquée;
I _{lim}	Intensité de courant limite de diffusion des espèces électro-actives soumises à l'électro-oxydation;
INP	Indéno (1.2.3-c,d) pyrène;
K _m	Coefficient de partage micelle/eau;
K _{ow}	Coefficient de partage octanol-eau;
K _S	Coefficient apparent de transfert de matière (m s ⁻¹);

LD	Limite de détection;
MDDEP	Ministère du développement durable, environnement et des Parcs du Québec;
MRD	Matières résiduelles dangereuses;
MSR	Ratio de solubilisation molaire;
PHE	Phénanthrène;
POA	Procédés d'oxydation avancée;
PYR	Pyrène;
Q_{O_2}	Représente le débit d'oxygène formé pendant un essai à blanc;
$Q_{O_2}^{t\text{ orga}}$	Représente le débit d'oxygène formé pendant l'oxydation de la solution chargée en matière organique;
q_r	Quantité d'électricité réellement utilisée pour l'oxydation de la matière organique;
q_t	Quantité totale d'électricité consommée lors de l'électrolyse;
$S_{HAP,CMC}$	Solubilité apparente du HAP dans la solution à la CMC (mol L^{-1});
$S_{HAP,micelle}$	Solubilité apparente du HAP dans la solution à une concentration du surfactant supérieure à la CMC (mol L^{-1});
tm	Tonne métrique;
USEPA	United States Environment Protection Agency;
UT	Unité de toxicité;
UV	Ultraviolet;
VCI	Valeur de constat d'impact;
V_{eau}	Volume molaire de l'eau ($0.01805 \text{ L mol}^{-1}$ à 25°C);
X_a	Fraction molaire de HAP solubilisés dans la pseudo-phase aqueuse;
X_m	Fraction molaire de HAP solubilisés dans la pseudo-phase micellaire.

CHAPITRE 1

SYNTHÈSE

1. SYNTHÈSE

1.1 Introduction

De nombreuses activités industrielles génèrent des déchets contaminés par un ou plusieurs types de polluants. Ces activités comprennent, entre autres, la préservation du bois, la métallurgie et la fonderie, l'entretien et la réparation de véhicules, la fabrication des pâtes et papiers, la chimie et la pétrochimie, etc. Les activités de production de même que les rejets de celles-ci créent des quantités importantes de déchets dont il faut disposer dans des zones qui deviennent alors polluées. La gestion des déchets demandent un traitement critique ou une disposition sous forme de matières résiduelles dangereuses dans un site d'enfouissement spécialisé, afin de restreindre au minimum les zones contaminées.

D'autre part, les sols contaminés sont des environnements dans lesquels on retrouve des substances nocives en grande quantité comme des hydrocarbures (huile, essence, HAP, composé pétrolier, etc.), des produits chimiques ou des métaux lourds toxiques provenant d'activités industrielles ou commerciales. Les contaminants retrouvés dans ces sols peuvent être solides ou liquides. Les terrains contaminés causent des dangers sérieux aux nappes phréatiques et leurs usagers. Ainsi, les activités agricoles et les zones résidentielles y sont-elles limitées. Une bonne réhabilitation des sols peut permettre de rétablir la valeur de ceux-ci.

La problématique de la gestion des déchets dangereux et des matrices polluées est donc réelle et leur traitement constitue un important défi. En effet, seulement les pays « riches » ont la possibilité de faire des recherches, des démarches de réhabilitation de sols et du développement de technologies efficaces et économiques. Par contre, ces technologies pourraient être transmises aux pays moins favorisés.

En 2001, le Ministère du développement durable, environnement et parcs (MDDEP) du Québec délimitait 17 régions qui correspondent au découpage des régions administratives du Gouvernement du Québec. La représentation graphique ci-dessous (Figure 1.1) montre la répartition géographique des 5 125 dossiers de terrains contaminés dénombrés au Ministère en décembre 2001 (MDDEP, 2008). La nature des contaminants qu'on y retrouve est très diverse (Figure 1.2). Ainsi, la catégorie des hydrocarbures pétroliers (C₁₀-C₅₀) y est fortement représentée avec 66% des 5 125 terrains inscrits.

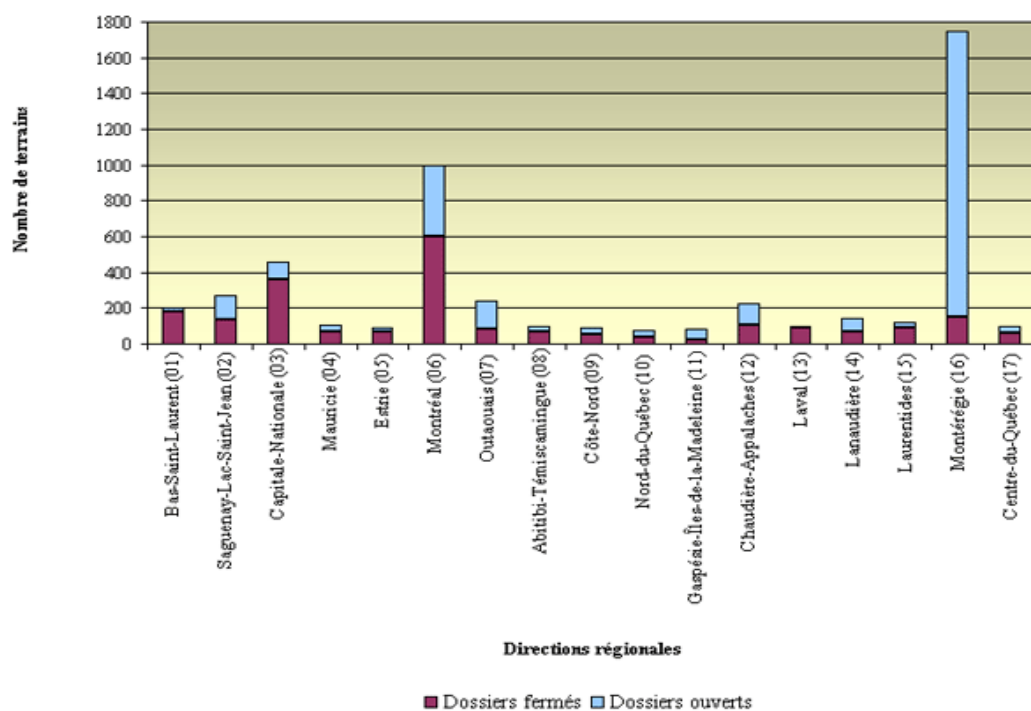


Figure 1.1 Distribution géographique des 5 125 terrains contaminés dans les régions administratives du MDDEP du Québec en décembre 2001

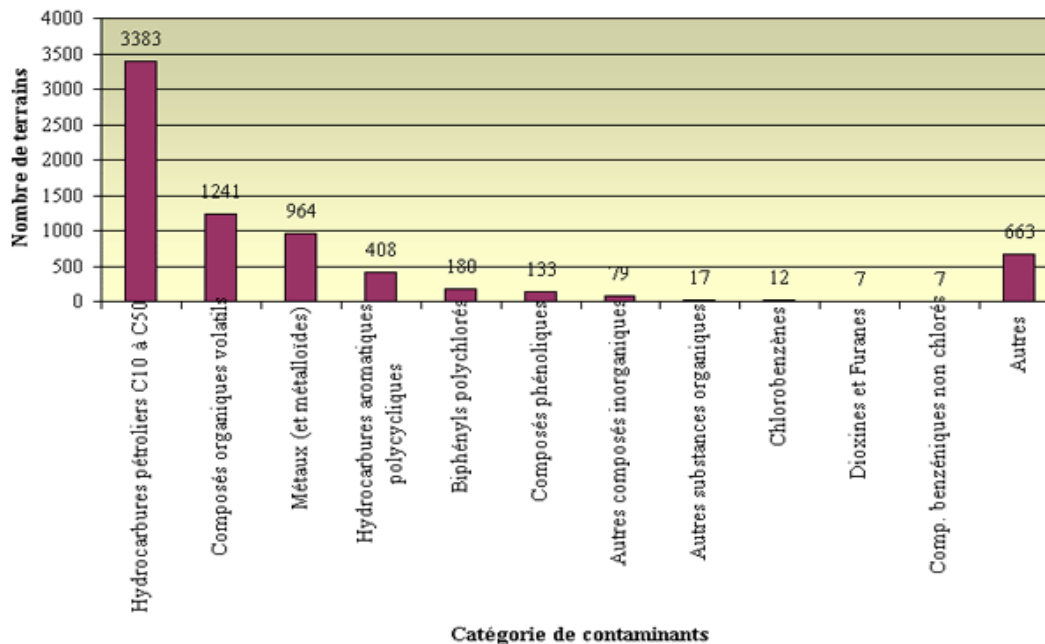


Figure 1.2 Catégories de contaminants retrouvés dans les sites contaminés répertoriés par le Ministère de l'Environnement du Québec en 2001

En 2007, le Québec comptait cinq lieux d'enfouissement des sols contaminés autorisés par le Gouvernement (MDDEP, 2007). De même, une vingtaine de centres de traitement des sols contaminés existaient sur le territoire employant soit une méthode biologique (biodégradation en piles, bio-ventilation, extraction, etc.), chimique (encapsulation/solidification, inertage par stabilisation, aux phosphates), thermique, physico-chimique ou de volatilisation. Selon les données obtenues en 2001 pour 2 632 terrains réhabilités, une proportion de 71% d'entre eux a fait l'objet d'enfouissement et 29% a fait l'objet de traitement (Figure 1.3).

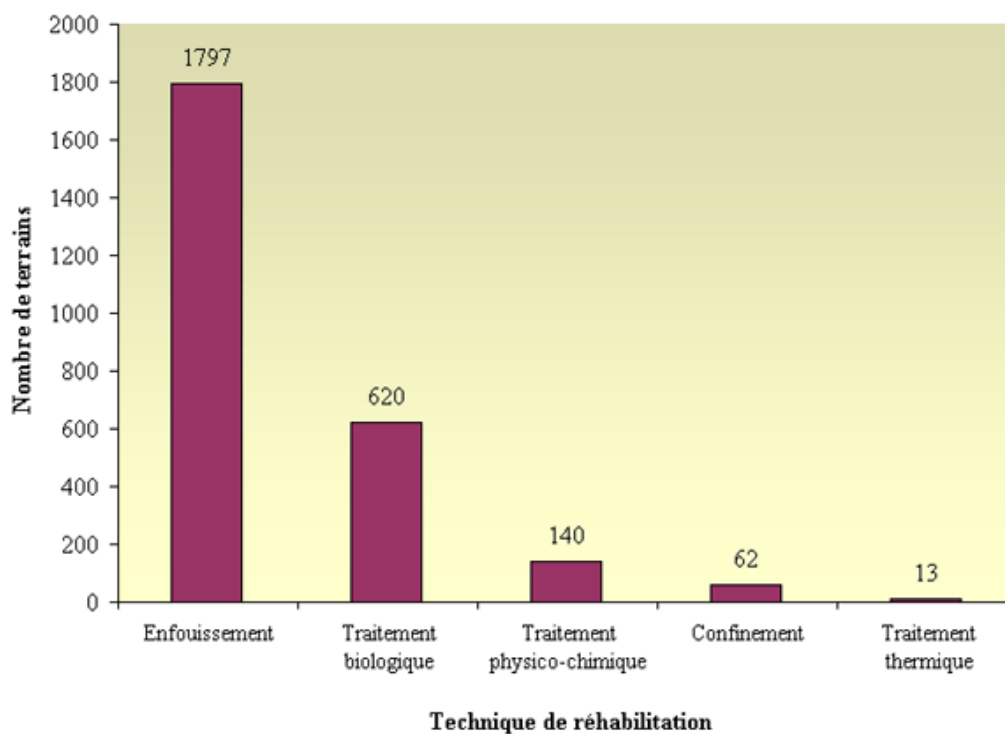


Figure 1.3 Répartition des terrains selon la technique de réhabilitation employée

1.2 Problématique

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques très réfractaires et, pour la plupart, non oxydables ou difficilement oxydables biologiquement et chimiquement. Ayant un caractère hydrophobe très marqué, ces composés s'adsorbent plus facilement sur des matières particulières. Ainsi, on les retrouve très souvent dans des matrices solides tels que les sédiments marins (Srogi, 2007), les sols (Mouton, 2008) et quelques déchets industriels, comme les déchets d'aluminerie (Dhenain, 2005). Les HAP sont aussi retrouvés en concentrations très élevées dans le bois créosoté car la créosote est utilisée comme agent de préservation du bois (Gouvernement du Canada, 1993).

Pour faire face à cette problématique environnementale sérieuse, l'équipe de recherche d'assainissement de l'INRS-ETE a mis au point des procédés de décontamination de diverses matrices, tels que les sols (Mouton, 2008; Siméon, 2007), les boues d'épuration (Zheng, 2006) et les déchets d'aluminerie (Dhenain, 2005; Bongo, 2007) contaminés en HAP et autres contaminants inorganiques (fluorures et métaux toxiques). La plupart de ces procédés mettent en œuvre une technique de désorption par des agents tensioactifs (en l'occurrence des surfactants), suivie d'une étape de flottation de la suspension par injection d'air contrôlée. La flottation génère un concentré de mousse non négligeable et chargés en HAP, lequel doit par la suite être disposé comme matière résiduelle dangereuse dans un site d'enfouissement spécialisé à des coûts importants (soit 300 à 600 \$ tm^{-1} pour la gestion de ces résidus). Ainsi, le coût de gestion de ces résidus représente une part importante des coûts de ces technologies de décontamination. Conséquemment, le développement industriel de ces technologies passe nécessairement par une amélioration majeure de l'étape de gestion des HAP suite à leur enlèvement des matrices contaminées. Pour ce faire, l'étape de disposition des concentrés de HAP pourrait être remplacée par un système d'oxydation électrochimique (électro-oxydation) afin de procéder à la dégradation de ces agents toxiques. Cette thèse visait donc à explorer cette nouvelle voie technologique d'électro-oxydation des HAP présents dans des matrices fortement polluées.

1.3 Revue de la littérature

1.3.1 Généralités sur les HAP

Les HAP forment une famille de composés chimiques constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène dont la structure moléculaire comprend deux (NAP) à sept (coronène) cycles aromatiques fusionnés (de cinq à six atomes de carbone) tel que représenté à la Figure 1.4.

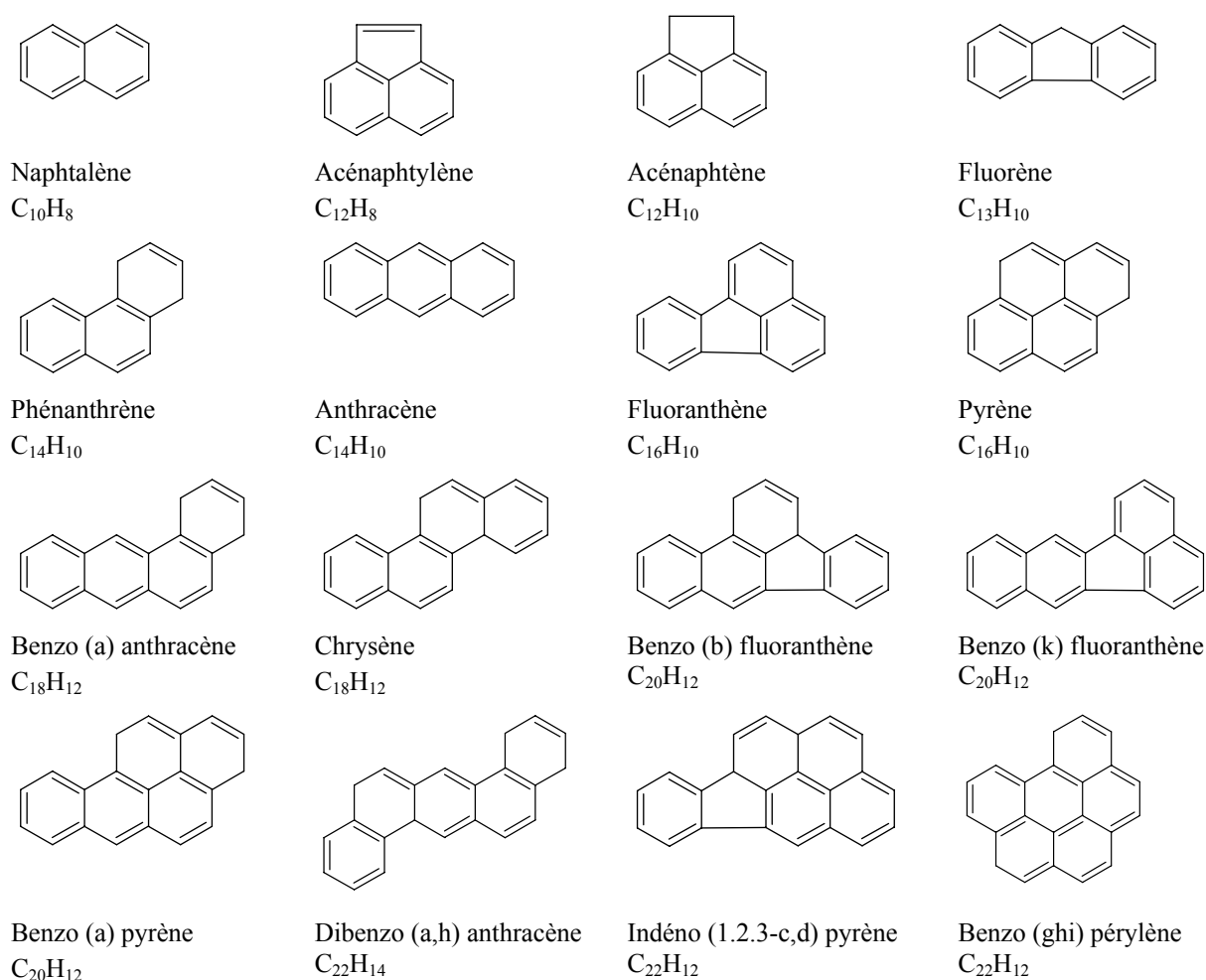


Figure 1.4 Structure moléculaire des HAP parentaux les plus communs (Desbiens, 2004)

La famille des HAP comprend environ une centaine de substances, différentes entre elles par le nombre d'anneaux et leur position respective. Les composés comprenant de l'azote, du soufre ou encore de l'oxygène sont souvent inclus dans la classification des composés aromatiques polycycliques, en plus des composés avec des substitutions alkylées (Desbiens, 2004). En général, ces composés sont présents dans l'environnement sous forme de mélange complexe. Les propriétés physico-chimiques des HAP sont liées à leur poids moléculaire et à leur structure. Les HAP peuvent être subdivisés en deux groupes : (i) les HAP à faible masse moléculaire formés de moins de quatre anneaux, lesquels sont peu solubles dans l'eau et présentent très souvent des substitutions alkylées; (ii) les HAP à masse moléculaire élevée possédant quatre anneaux et plus, lesquels sont généralement très peu solubles dans l'eau et se trouvent sous forme particulaire. Les HAP ayant une masse moléculaire très élevée ont une forte tendance à se fixer à la surface des particules en suspension dans l'air et dans l'eau. Le Tableau 1.1 présente certaines propriétés physiques et chimiques de quelques HAP couramment rencontrés dans l'environnement.

Tableau 1.1 Propriétés physiques et chimiques de quelques HAP (Bernal-Martinez, 2005; Muller Pavel, 2000)

Composés HAP	Paramètres						
		Formule	PM (g mole ⁻¹)	Nombre d'anneaux	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg L ⁻¹)	Log K _{ow} *	Pression de vapeur à 20- 25°C (mm Hg)
Naphtalène	NAP	C ₁₀ H ₈	128	2	31.7	3.37	4.9 x 10 ⁻²
Acénaphthylène	ACN	C ₁₂ H ₈	152	2	3.93	4.07	0.029
Acénaphène	ACA	C ₁₂ H ₁₀	154	2	1.93	3.98	4.47 x 10 ⁻³
Fluorène	FLU	C ₁₃ H ₁₀	166	3	1.68 – 1.98	4.18	3.2 x 10 ⁻⁴
Phénanthrène	PHE	C ₁₄ H ₁₀	178	3	1.2	4.45	6.8 x 10 ⁻⁴
Anthracène	ANT	C ₁₄ H ₁₀	178	3	0.076	4.45	1.7 x 10 ⁻⁵
Fluoranthène	FLE	C ₁₆ H ₁₀	202	3	0.20 – 0.26	4.9	5 x 10 ⁻⁶
Pyrène	PYR	C ₁₆ H ₁₀	202	4	0.077	4.88	6.8 x 10 ⁻⁷
Benzo(a) anthracène	BAA	C ₁₈ H ₁₂	228	4	0.0094	5.61	2.2 x 10 ⁻⁸
Chrysène	CHR	C ₁₈ H ₁₂	228	4	0.0018	5.63	6.3 x 10 ⁻⁷
Benzo(b)fluoranthène	BJK	C ₂₀ H ₁₂	252	5	0.0015	6.04	5 x 10 ⁻⁷
Benzo(k)fluoranthène	BJK	C ₂₀ H ₁₂	252	5	0.0008	6.06	9.59 x 10 ⁻¹¹
Benzo(a) pyrène	BAP	C ₂₀ H ₁₂	252	5	0.0016	6.06	5.6 x 10 ⁻⁹
Indéno (1.2.3-c,d) pyrène	INP	C ₂₀ H ₁₂	276	5	0.062	6.58	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻⁶
Dibenzo(a,h)anthracène	DAN	C ₂₂ H ₁₄	278	6	0.0005	6.84	1 x 10 ⁻¹⁰
Benzo(ghi)pérylène	BPR	C ₂₀ H ₁₂	276	6	0.0003	6.50	1.03 x 10 ⁻¹⁰

* K_{ow} : Coefficient de partage octanol – eau

PM : poids molaire

1.3.2 Source d'émission des HAP

Les HAP sont largement répandus dans l'environnement et leur formation peut provenir de sources naturelles (ex. pérylène) et anthropiques (ex. phénanthrène). En effet, les HAP retrouvent dans les particules atmosphériques, dans l'eau, dans les sédiments, dans le sol et dans la chaîne alimentaire (Deschênes, 1995). Parmi les sources naturelles de HAP au Canada, les feux de forêt et d'herbage sont les plus représentatifs (Gouvernement du Canada, 1994). Les activités

volcaniques et les processus géochimiques sont également à l'origine de l'émission de ces produits, mais en moindre quantité. Il existe d'autres sources de production des HAP qui sont plus localisées et qui proviennent de l'activité anthropique. Les HAP sont produits lors de la décomposition thermique de tout matériel organique contenant du carbone et de l'hydrogène. Leur formation est basée sur deux mécanismes principaux, soit la pyrolyse ou combustion incomplète de matières organiques, soit les processus de carbonisation (formation de l'huile minérale ou du charbon) (Deschênes, 1995; Szpyrkowicz *et al.*, 2005a). Les HAP peuvent aussi être formés au cours des millénaires par dégradation de produits naturels dans les dérivés du charbon et du pétrole. Les HAP peuvent se retrouver dans d'autres sources, citons ainsi les effluents industriels et urbains, les déchets d'incinération, les accidents pétroliers (le pétrole brut contient de 0.2 à 7% de HAP), le craquage catalytique du pétrole brut, la liquéfaction et la gazéification du charbon, ainsi que la combustion incomplète de matières fossiles (chauffage des résidences, transports), l'incinération des ordures, la production d'asphalte et la fusion réductrice de l'alumine. Les principales sources de HAP au Canada sont mentionnées au Tableau 1.2 (Gouvernement du Canada, 1994).

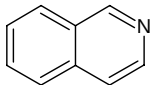
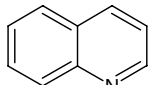
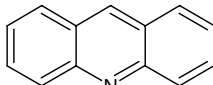
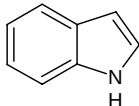
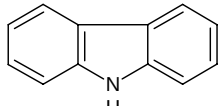
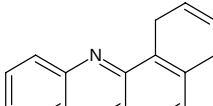
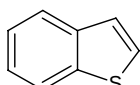
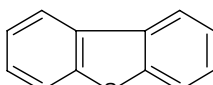
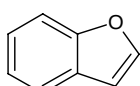
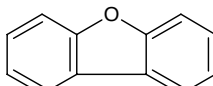
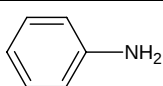
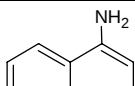
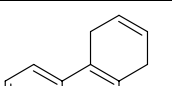
Tableau 1.2 Principales sources de HAP au Canada en 1990 (Gouvernement du Canada, 1994)

Sources		HAP rejetés	
		tonnes	%
Anthropiques			
Procédés industriels	Alumineries	925*	21
	Sidérurgie	19.5	0.4
	Production de coke	12.8	0.3
	Production d'asphalte	2.5	0.1
	Production de pétrole	0.1	< 0.1
Sources de combustion (Chauffage résidentiel)	Bois	474	11
	Autres	29	0.7
	Feux à l'air libre / brûlages agricoles	358	8.3
Incinération	Fours wigwams	249	5.8
	Municipale (boues)	1.3	< 0.1
	Industrielle	1.1	< 0.1
Transport	Diesel	155	3.6
	Essence	45	1
	Autres	1.2	< 0.1
Centrales thermiques		11.3	0.3
Combustion industrielle	Bois	5.7	< 0.1
	Autres	10.2	0.2
	Chauffage commercial et institutionnel	2.7	0.1
	Cigarettes	0.2	< 0.1
Naturelles	Feux de forêt	2010	47

* *Il y a une réduction importante depuis 1990 (87% pour les alumineries du groupe Alcan).*

En plus, HAP est retrouvé par le déversement de la créosote dans les milieux récepteurs. La créosote est une substance noire et très visqueuse. La créosote est extraite du pétrole brut par distillation. Elle est constituée de plus de 160 composés chimiques, dont le groupe le plus important est celui des HAP, lesquels peuvent constituer jusqu'à 90% (p p⁻¹) de la solution de créosote (Tableau 1.3) (Gouvernement du Canada, 1993).

Tableau 1.3 Composition de la créosote (Gouvernement du Canada, 1993)

Composés		% de masse
1	Composés hydrocarbonés aromatiques - BTEX (benzène, toluène, éthyle benzène, xylène) - Non-hétérocyclique HAP (NAP, fluorène, anthracène, etc.)	50 - 90
2	Acides dérivés du goudron / Composés phénoliques - Phénol, o-crésol, naphtol, 2,4-diméthyle phénol, ...	1 - 3 / 2 - 17
3	Composés organiques azotés du goudron/ Hétérocycliques azotés	1 - 3 / 4 - 8
	 Isoquinoléine  Quinololéine  Acridine	
	 Indole  Carbazole  Benz(a)acridine, etc.	
4	Composés hétérocycliques soufrés	1 - 3
	 Thiophène  Benzo (b) thiophène  Dibenzothiophène, etc.	
5	Composés hétérocycliques oxygénés	5 - 7.5
	 Furanne  Benzofuranne  Dibenzofuranne, etc.	
6	Amines aromatiques	-
	 Aniline  Aminonaphtalène  Aminophénanthrène, etc	

La créosote est utilisée au Canada comme agent à usages industriels intensifs dans la préservation des traverses de chemins de fer, de quais et de pilotis, du bois de construction des ponts, des poteaux électriques, des pieux et du bois de charpente de grosses dimensions (Gouvernement du Canada, 1994). L'utilisation de bois créosoté est à l'origine de nombreuses

contaminations de sols, ainsi que des eaux de surface et souterraines. La solution de créosote utilisée pour la préservation du bois est en général composée de 50% de créosote et 50% de pétrole (Gouvernement du Canada, 1993). Au Canada, les traverses de chemins de fer constituent la source de pollution la plus importante par les substances créosotées. Les grandes sociétés ferroviaires déclassent 4.5 millions de traverses chaque année (450 000 m³ de bois). Cette quantité estime d'équivalait à 2.0×10^7 kg de créosote et que 90% des traverses déclassées sont réutilisées. Chaque année, on rejette donc en gros 2.0×10^6 kg de créosote dans les traverses de chemins de fer mises au rebut (Gouvernement du Canada, 1993).

La contamination de l'environnement par les HAP provient également de la production industrielle de l'aluminium obtenue par électrolyse de l'alumine issue de la bauxite et utilisée comme matière première. Les alumineries génèrent plusieurs types de déchets solides de tailles et de formes différentes, lesquels sont classés comme matières résiduelles dangereuses (MRD) en raison de leur teneur en HAP. La production annuelle de ce type de déchets est estimée à environ 8 000 t/an (Environnement Canada, 1986, 1993). Les sites d'enfouissement sont également le siège de nombreuses contaminations par les HAP car ils entraînent la contamination des sols.

Les déversements d'hydrocarbures pétroliers entraînent des rejets de HAP de 76 t.an^{-1} dans l'environnement canadien. Environ 88% du nombre total de déversements ont lieu sur la terre, et 12% dans l'eau (Gouvernement du Canada, 1994). Le secteur métallurgique (usines de métaux et de cokéfaction) a rejeté environ 3.9 t.an^{-1} de HAP dans l'eau en 1990 (Gouvernement du Canada, 1994). Le site d'une ancienne raffinerie à Pincher Creek, en Alberta, a également fait l'objet d'une étude après le démantèlement de la raffinerie. Avant la remise en état du site, de fortes concentrations de HAP (surtout des HAP alkylés) ont été observées dans le sol. Dans le

voisinage de l'usine, les concentrations totales signalées de HAP dans le sol étaient de 9 810 mg kg⁻¹ (Gouvernement du Canada, 1994). Le Tableau 1.4 liste les HAP majoritaires qui varient avec le type d'exploitation industrielle du site.

Tableau 1.4 Concentrations en HAP (mg kg⁻¹) dans les sols contaminés (Juhasz et Naidu, 2000)

HAP	Production de créosote	Stockage de bois	Usine à gaz	Pétro-chimique	Usine à gaz (COGEMA)
Naphtalène	1 131	3 925	/	186	/
Acénaphthalène	33	49	/	/	28
Acénaphthène	/	1 368	2	43	2
Fluorène	650	1 792	225	87	4
Phénanthrène	1 595	4 434	379	156	51
Anthracène	334	3 307	156	53	58
Fluoranthène	682	1 629	2 174	137	195
Pyrène	642	1 303	491	99	173
Chrysène	614	481	345	/	52
Benzo (a) pyrène	/	171	317	33	88
Benzo (b,k) fluoranthène	/	2 271	498	/	99
Dibenzo (a,h) anthracène	/	192	2 451	12	/
Indéno (1.2.3-c,d) pyrène		120	207	/	46
Total	5 863	70 633	7 331	821	974

1.3.3 Toxicité des HAP

Les HAP sont considérés comme présentant un risque sanitaire. Actuellement, les effets toxicologiques de tous les HAP sont imparfaitement connus. Les HAP sont absorbés chez l'humain par les voies respiratoire, digestive et cutanée (Bernal-Martinez, 2005). Il existe plusieurs dizaines de HAP, dont la toxicité est très variable. Certains sont faiblement toxiques alors que d'autres, comme les très célèbres benzo(a)pyrène ou benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, sont des cancérigènes et mutagènes reconnus depuis plusieurs années (Leoz-Garziandia, 2000). Le Tableau 1.5 rassemble les données toxicologiques de quelques uns de ces composés (Hanna, 2004). La toxicité est généralement plus élevée lorsque les HAP

contiennent quatre noyaux aromatiques et plus (Hermann, 1981). Les pouvoirs mutagène et cancérigène des HAP apparaissent à partir de 4 cycles, et sont particulièrement marqués pour les HAP à 5 et 6 cycles, ce qui explique l'attention portée à ces composés. Ils ont également des effets nocifs sur le système immunitaire, lesquels effets sont corrélés avec le pouvoir cancérigène.

Tableau 1.5 Données toxicologiques relatives aux principaux HAP (Hanna, 2004)

HAP	Toxique	Mutagène	Cancérigène
Naphtalène	√	√	
Acénaphthylène		√	
Anthracène		√	
Phénanthrène	√	√	
Fluoranthène	√	√	
Pyrène	√	√	
Chrysène		√	√
Benzo(b)fluoranthène		√	√
Benzo(k)fluoranthène		√	
Benzo(a)pyrène	√	√	√
Dibenzo(a,h)anthracène	√		√
Benzo(g,h,i)pérylène			
Indéno(1.2.3-c,d)pyrène		√	√

Des effets comme la toxicinétique (c'est-à-dire le devenir dans l'organisme), les effets non néoplasiques, l'effet sur humain, la cancérogénicité et l'écotoxicologie par des mélanges complexes contenant principalement des HAP ont été largement étudiés. L'accumulation des HAP dans les organismes aquatiques est très élevée du fait de leur forte hydrophobicité. C'est suite à des analyses de toxicité démontrant le potentiel cancérigène de certains HAP chez les animaux et à l'augmentation de l'incidence des cancers chez les personnes exposées aux HAP dans leur milieu de travail que l'on s'est intéressé davantage au devenir des HAP dans l'environnement (Gouvernement du Canada, 1994). Chez l'homme, les HAP deviennent

toxiques après oxydation enzymatique, provoquant la formation de métabolites électrophiles solubles (Szeliga et Dipple, 1998). Ces métabolites peuvent alors former des modifications sur les acides nucléiques, ainsi que sur les protéines, amenant à un dérèglement du processus de division cellulaire et à la formation de tumeurs (Szeliga et Dipple, 1998). Les HAP peuvent pénétrer dans l'organisme par l'inhalation d'air pollué, par contact dermique ou encore par ingestion d'eau ou d'aliments contaminés. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux HAP par la peau, l'inhalation, ou ingestion peut causer des tumeurs des voies respiratoires et stomacales (Gouvernement du Canada, 1993).

1.3.4 Réglementations et lois concernant les HAP

Du fait du caractère toxique des HAP, il est important de légiférer sur les teneurs maximales admissibles pour éviter tout risque environnemental ou humain. Des valeurs dites guides, servant de référence, sont utilisées au Québec (MDDEP, 2002) où un seuil de concentration est défini, correspondant à la valeur d'intervention au-dessus de laquelle le site doit être dépollué. Dans « *Soil, groundwater and sediment for use* », le Ministère de l'Environnement de l'Ontario publie les normes en HAP des sols pour des usages commerciaux et industriels (Ministère de l'Environnement de l'Ontario, 2004). Le Tableau 1.6 récapitule les valeurs retenues par ces ministères.

Le MDDEP du Québec se préoccupe activement de la problématique des terrains contaminés sur le territoire québécois depuis 1983, date de création du programme GERLED (Groupe d'étude et de restauration des lieux d'élimination de déchets), qui a permis au Ministère de réaliser un inventaire exhaustif des dépôts de résidus industriels au Québec.

Tableau 1.6 Comparaison des seuils réglementaires (mg kg⁻¹) de quelques HAP courants dans les sols pour des usages commerciaux et/ou industriels

HAP	Québec ¹	Ontario ²
Anthracène	100	28
Benzo (a) anthracène	10	40
Benzo (a) pyrène	10	1.2/1.9
Benzo (k) fluoranthène	10	12/19
Chrysene	10	12/19
Fluoranthène	100	40
Indéno (1.2.3-c,d) pyrène	10	12/19
Naphtalène	50	40

¹ Ministère de l'Environnement du Québec 2002 – Critère C.

² Ministère de l'Environnement de l'Ontario 2004 - Eau souterraine non-potable.

C'est en 1988 qu'est publiée la *Politique de réhabilitation des terrains contaminés*, fournissant au Ministère de l'Environnement des mécanismes administratifs permettant l'encadrement des interventions sur les terrains contaminés par des activités industrielles ou commerciales et des déversements accidentels. Cette politique est réactualisée en 1998 par la publication de la nouvelle Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Cependant, la nouvelle politique est plus nuancée et enrichie afin d'assurer une meilleure gestion des sites et sols pollués et est donc mieux adaptée et plus efficace. Cette nouvelle politique réitère et renforce le principe qui veut que les terrains contaminés ne doivent pas devenir des zones interdites inutilisables, mais qu'il faut, au contraire, en favoriser la réutilisation tout en protégeant les futurs usagers. Cette politique vise avant tout à protéger la santé humaine, la faune, la flore, l'environnement, les biens publics, et à sensibiliser les populations ainsi que les principaux intervenants à la problématique des terrains contaminés. Il s'agit d'un outil destiné à contribuer au développement durable de la société québécoise. Elle est basée sur quatre principes

fondamentaux : prévention, réhabilitation/revalorisation, pollueur/payeur, et équité. En termes de qualité des sols, le MDDEP du Québec définit quatre critères :

- Niveau A : Teneurs de fond pour les paramètres inorganiques et limite de quantification pour les paramètres organiques ;
- Niveau B : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle. Sont également inclus les terrains à vocation commerciale, situés dans un secteur résidentiel ;
- Niveau C : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale, non situés dans un secteur résidentiel, et pour des terrains à usage industriel ;
- Niveau D : Limites de pollution des sols acceptables en centre d'enfouissement (valeurs non exhaustives).

1.3.5 Décontamination de matrices polluées par les HAP

1.3.5.1 *Traitement biologique*

Généralement, le traitement biologique est choisi lorsque l'effluent contient des composés biodégradables et non toxiques. Deux voies sont alors possibles pour réaliser la transformation des composés organiques: la voie aérobie si l'oxygène de l'air est associé et la voie anaérobie si la dégradation s'effectue à l'abri de l'air (en milieu réducteur).

Il est important de noter que ces voies de biodégradation (aérobie et anaérobie) résultent de l'activité de nombreux microorganismes (bactéries, levures, champignons microscopiques, algues, protozoaires etc.) omniprésents dans tous les milieux. Une fois le travail effectué, ces microorganismes se retrouvent sous la forme de boues qui, au Québec peuvent être épandues en agriculture lorsque leur teneurs en métaux lourds et autres polluants sont faibles, incinérées, ou mises en décharge (Blais, 2006).

En général, les composés HAP sont des composés relativement réfractaires à la dégradation biologique. Depuis les trente dernières années, les recherches sur la dégradation des HAP ont permis l'isolement de nombreuses espèces de bactéries, de champignons et d'algues capables de dégrader les HAP de petit poids moléculaire (2 à 3 cycles benzéniques). Les plus gros HAP sont généralement récalcitrants à l'attaque microbienne, quelques champignons et algues seulement sont capables de les transformer. À l'heure actuelle, quelques bactéries ayant la capacité de dégrader les HAP de 4 cycles comme unique source de carbone et d'énergie ont été isolées. Pour les HAP de 5 cycles, la participation d'un co-métabolisme est rapportée. La biodégradation des HAP dépend de leurs propriétés physico-chimiques, de leurs concentrations, des taux de diffusion dans le sol ou l'eau, et de leur disponibilité.

Traitement biologique aérobie : Le traitement biologique aérobie est le procédé le plus adéquat pour traiter à grande échelle un effluent constitué de composés biodégradables.

En ce qui concerne la dégradation biologique des HAP, plusieurs études ont été réalisées. Ces procédés utilisent pour la plupart, des cultures pures issues d'enrichissement à partir de sols, de sédiments ou d'eaux naturelles. Les principales souches bactériennes isolées et les produits de dégradation des HAP sont listés au Tableau 1.7 (Bernal-Martinez, 2005).

Tableau 1.7 Principales souches bactériennes aérobies participant à la dégradation des HAP (Bernal-Martinez, 2005)

HAP	Microorganismes	Produits
Naphthalène	<i>Pseudomonas sp.</i>	Acide salicylique, catéchol, acide gentisique
	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	Acide salicylique
	<i>Mycobacterium sp.</i>	Acide salicylique, catéchol
	<i>Rhodococcus sp.</i>	Acide salicylique, acide gentisique
Fluorène	<i>Pseudomonas sp.</i>	1.1a-dihydroxy-1-9hydrofluorénone
	<i>Rhodococcus sp et Mycobacterium sp.</i>	9-fluorenol, 9-fluorénone, 1-indanone
	<i>Staphylococcus auriculans</i>	4- et 1-hydroxy-9- fluorénone
Anthracène	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Acide salicylique et catéchol
Phénanthrène	<i>Pseudomonas sp.</i>	1.2-dihydroxynaphtalène
	<i>Pseudomonas paucimobilis et P. fluorescens</i>	CO ₂
Fluoranthène	<i>Pseudomonas paucimobilis et Alcaligenes denitrificans</i>	3-hydroxymethyl-4.5-benzocoumarique
Pyrène	<i>Mycobacterium spp.</i>	CO ₂
Benzo(a)anthracène	<i>Beijerinckia sp.</i>	Cis-10.11-dihydrodiol
Benzo(a)pyrène	<i>Beijerinckia sp.</i>	Cis-7.8-dihydrodiols
		Cis-9.10-ihydrodiols

Le naphthalène (NAP) est l'un des HAP les plus facilement biodégradables. Actuellement, les voies de dégradation pour les HAP de gros poids moléculaire tels que le fluoranthène, le pyrène

(PYP), le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(a)pyrène ont été moins étudiées et relativement peu de données existent sur les bactéries qui sont capables de les dégrader (Juhasz et Naidu, 2000). Une autre famille de champignons, dit de la pourriture blanche participent à la dégradation des HAP en milieu naturel. Les principales espèces (*Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Pleurotus ostreatus* et *Bjerkandera* sp.) excrètent les lignines peroxydases dans le milieu, lesquelles créent une double liaison entre un atome de carbone du cycle benzénique et un atome d'oxygène, formant une quinone (Boyle *et al.*, 1998; Harayama, 1997). Sous l'action de l'ensemble de ces enzymes, la transformation initiale des HAP augmente significativement leur biodégradabilité, l'attaque du cycle par les systèmes enzymatiques bactériens étant facilitée par la présence d'un groupe réactif (quinone) (Gramss *et al.*, 1999). Il existe d'autres familles de microorganismes capables de transformer ou dégrader les HAP. Il a notamment été montré que certaines algues unicellulaires pouvaient métaboliser les plus petits HAP (naphtalène). De même, Romero *et al.* (1998) ont isolé des souches de levure (*Rhodotorula glutinis*) utilisant le phénanthrène comme seule source de carbone et d'énergie. Le rôle de ces microorganismes dans le catabolisme des HAP au sein d'écosystèmes complexes reste encore mal connu (Kirso et Irha, 1998; Semple *et al.*, 1999).

Traitement anaérobie : Le traitement anaérobie est très intéressant pour des effluents organiques à forte concentration de DBO > 500 mg L⁻¹ générés par exemple par des industries agroalimentaires. Il offre de nombreux avantages (comparativement au traitement aérobie): faible production de boue qui sont stabilisées et production d'un gaz combustible comme sous-produit, le méthane (Blais, 2006). La biodégradation des HAP par voie anaérobie est moins étudiée. Longtemps considérée comme irréalisable, les récents résultats montrent qu'il y a un potentiel réel des flores anaérobies à dégrader ces composés.

Milhelcic (1988) a mis en évidence la dégradation du NAP et de l'acénaphthène, sous conditions dénitrifiantes en aquifères et sols pollués. La minéralisation a été confirmée par la production de 14 CO_2 à partir de ^{14}C -naphtalène: près de 90% des HAP peuvent être minéralisés en CO_2 mais aucune donnée n'existe sur les intermédiaires (Holliger et Zehnder, 1996). D'autres études plus récentes ont confirmé que les HAP peuvent se dégrader en absence d'oxygène si le nitrate est disponible comme accepteur d'électrons (Coates *et al.*, 1996; Coates *et al.*, 1997; Rockne et Strand, 2001; Rockne et Strand, 1998). Ainsi, les conditions de réduction des nitrates paraissent favorables à la dégradation des HAP.

La dégradation des HAP sous conditions sulfato-réductrices a aussi été montrée (Coates *et al.*, 1996; Coates *et al.*, 1997; Bedessem *et al.*, 1997; Zhang, 1997). Ces auteurs ont montré une biodégradation significative du NAP, du phénanthrène et du fluoranthène dans le cas de sédiments marins contaminés. Ces HAP sont utilisés comme seule source de carbone sous conditions sulfato-réductrices ou nitrate-réductrices. Les premiers résultats sur les métabolites de la dégradation du ont permis d'identifier l'acide 2-naphtoïque et l'acide phénantroïque comme sous produits de dégradation (Zhang, 1997).

Trably *et al.* (2003) ont mis en évidence le potentiel naturel d'élimination de 13 HAP par des écosystèmes adaptés lors de la digestion anaérobie de boues urbaines naturellement contaminées (pas de dopage des boues) dans des réacteurs fonctionnant en mode continu. Cette disparition semble toutefois fortement liée au taux de réduction des matières sèches laissant supposer que le facteur limitant est la biodisponibilité. Un certain nombre de paramètres fut alors testé afin d'améliorer cette biodisponibilité et donc la biodégradation comme l'augmentation de la température, l'ajout de surfactants ou de solvants. La température a un effet positif sur l'augmentation de la biodégradation. Par contre les ajouts de surfactants et de solvants entraînent

une altération de la biodégradation par perturbation de la flore impliquée (modification radicale des profils microbiens). L'utilisation de molécules marquées au ^{14}C a permis de montrer que les HAP étaient réellement dégradés. En somme, la biodégradation des HAP peut être réalisée aussi bien par voie aérobie que par voie anaérobie. Le facteur limitant dans tous les cas est la biodisponibilité de ces composés fortement hydrophobes. Les plus petites molécules sont généralement plus facilement biodégradables que celles de plus haut poids moléculaire (Bernal-Martinez, 2005). Bien qu'une partie des HAP soit éliminée lors du traitement biologique, les plus réfractaires à la biodégradation, qui sont souvent les plus toxiques, ne sont pas dégradés. Face à de tels composés organiques, un autre procédé de dégradation physique, chimique ou physico-chimique doit être envisagé.

1.3.5.2 Oxydation avancée

Le traitement par oxydation avancée est une technique chimique utilisant des réactifs spécifiques en vue de générer des radicaux libres aptes à dégrader les polluants organiques. Les radicaux libres ($\text{OH}^\bullet$) sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec un grand nombre de composés organiques réfractaires. Spécifiquement, ces espèces radicalaires réagissent avec les doubles liaisons -C=C- et attaquent les noyaux aromatiques, soit les composants majeurs des HAP. Les réactifs chimiques sont utilisés comme : $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, etc. (Trapido *et al.*, 1995). Le réactif le plus souvent utilisé est le réactif de Fenton qui exploite le peroxyde d'hydrogène et les ions Fe^{2+} , lesquels ions peuvent être présents dans l'effluent à traiter sous forme libre ou le plus souvent complexe. Ce réactif est souvent utilisé pour dégrader les composés organiques réfractaires. Les réactions de décomposition avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sont amorcées en utilisant des sels métalliques (en particulier des métaux de transition)

afin de générer des espèces radicalaires ($\text{OH}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$, etc) très réactives face aux polluants organiques. En particulier, Goel *et al.* (2003) ont étudié l'efficacité du réactif de Fenton à dégrader le NAP présent dans les eaux brutes destinées à la consommation humaine. Les essais ont été effectués à différents pH (pH 4.0 et pH 7.0) en utilisant l'action combinée du peroxyde/fer ferreux à différentes concentrations de réactifs ou en utilisant l'action seule du peroxyde. Les meilleurs résultats ont été enregistrés grâce à l'action combinée peroxyde/fer ferreux. Pour des concentrations relativement élevées de H_2O_2 (10 à 12 mg $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$), le peroxyde d'hydrogène en présence de fer ferreux (30 mg $\text{Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$) permettait d'obtenir des taux d'élimination de NAP de 99% et 96% à des pH respectifs de 4.0 et 7.0. En comparaison, pour des concentrations relativement faibles de H_2O_2 (2 à 3 mg $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$), des rendements de dégradation de 84 et 68% étaient respectivement enregistrés à pH 4.0 et 7.0 pour une quantité équivalente de Fe^{2+} (30 mg L^{-1}). L'action seule du peroxyde d'hydrogène était quasiment inefficace à oxyder le NAP.

L'irradiation par les ultra-violets (UV) peut aussi être utilisée en synergie avec le peroxyde d'hydrogène afin d'éliminer les HAP. Une utilisation conjointe des UV/ H_2O_2 permet de générer des radicaux libres aptes à oxyder la matière organique. Le procédé UV/ H_2O_2 permet de dégrader une plus large variété de polluants que la simple photolyse. A titre d'exemple, la combinaison UV/ H_2O_2 s'est avérée plus efficace pour dégrader le benzo(a)pyrène que la simple photolyse dans les mêmes conditions (Miller *et al.*, 1988). Toutefois, une complète minéralisation n'a pu être obtenue dans les conditions testées et les sous-produits d'oxydation formés présentaient une certaine mutagénicité et toxicité. Par conséquent, pour que la combinaison UV/ H_2O_2 constitue un traitement de réhabilitation efficace des eaux contaminées par les HAP, les conditions de mise en œuvre doivent être correctement choisies. En effet, la

vitesse de dégradation peut être influencée non seulement par la structure chimique du contaminant, mais aussi par la concentration en peroxyde d'hydrogène, l'intensité de la lumière UV, et, dans une moindre mesure, le pH de la solution. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 et de l'intensité de la lumière UV conduisent à un accroissement de la vitesse d'oxydation car une concentration plus élevée en $OH^\bullet$ est générée dans la solution. Cependant à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il peut y avoir une consommation excessive des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène. De plus, le pH de l'eau à traiter doit être contrôlé pour éviter la formation de précipités susceptibles de réduire l'efficacité du rayonnement UV. En ce qui concerne la réhabilitation de matrices solides, tels que les sols contaminés, les traitements basés sur la photolyse (UV ou UV/ H_2O_2) sont d'une efficacité très limitée. En effet, les rayonnements UV ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la matrice limitant ainsi les réactions d'oxydation possibles.

1.3.5.3 Ultrasons, pyrolyse et irradiations

Les ultrasons peuvent être utilisés pour dégrader les HAP en solution. Cette dégradation est souvent réalisée sur des solutions aqueuses très diluées (Little *et al.*, 2002; Laughrey *et al.*, 2001; Nam *et al.*, 2001; Wheat et Tumeo, 1997) ou dans des mélanges solvant/eau. Les solvants utilisés sont l'éthanol, le benzène (Park *et al.*, 2000), l'acétonitrile (Psillakis *et al.*, 2004; Psillakis *et al.*, 2003). L'utilisation des ultrasons en milieu aqueux est également appelée procédé de sonification. La sonification favorise la formation de bulles de cavitation dans le liquide. Ces bulles grossissent, vibrent et finissent par imploser violemment lorsqu'elles atteignent une taille critique ce qui entraîne des phénomènes de turbulence et de forts cisaillements au sein du liquide et se traduit localement par de fortes élévations de température et de pression. Comme

conséquence de ces phénomènes, il est possible d'observer des réactions radicalaires, des phénomènes de combustion, de pyrolyse ou d'oxydation supercritique (Taylor *et al.*, 1999). Les hautes fréquences favorisent les réactions radicalaires tandis que les basses fréquences favorisent les phénomènes mécaniques et physiques (Gilbert, 1987).

Un procédé de dégradation des hydrocarbures poly-aromatiques basé sur le traitement par pyrolyse assistée par des radiations micro-ondes a été mis au point par Duaerman (1997). Le temps d'exposition aux radiations peut varier entre 7 et 22 min durant lesquelles les déchets chauffent et prennent une teinte rougeâtre. Il est à noter qu'avant l'exposition aux radiations micro-ondes, les déchets sont recouverts par un matériau non-combustible (sable, sols lavés, ou chlorure de sodium etc.) afin de minimiser l'adsorption des radiations par les constituants particuliers des déchets. Le charbon actif sous forme granulée peut être injecté dans les déchets afin d'adsorber éventuellement les composés volatiles issus du procédé. L'application du procédé sur des sols contaminés à la créosote a permis de dégrader totalement les HAP dont la teneur initiale était estimée à environ 4 700 mg kg⁻¹. Le traitement par pyrolyse assistée de radiations micro-ondes permet de transformer les HAP sous forme de carbone élémentaire.

La photolyse utilisant l'irradiation UV peut être mise à profit pour la dégradation des HAP. Cette méthode consiste à irradier la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu et en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur capacité à absorber la lumière UV de nombreuses molécules sont soit directement détruites par photolyse soit activées par les photons. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour le traitement de certains HAP. En effet, de par leur caractère aromatique les HAP absorbent la lumière du soleil dans le visible et dans la région UV. Par la suite, ils peuvent être

rapidement dégradés par photolyse. Ainsi, par exemple le benzo(a)pyrène disparaît en solution diluée après une journée d'exposition à la lumière solaire (Miller *et al.*, 1988). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents (Mallakin *et al.*, 1999).

1.3.5.4 Traitement électrochimique

L'électrochimie peut s'avérer particulièrement intéressante du point de vue économique pour traiter les effluents toxiques et/ou non biodégradables lorsque utilisée comme traitement final ou comme prétraitement précédant un procédé biologique. Plusieurs études ont montré le potentiel de l'électro-oxydation pour dégrader les polluants aromatiques polycycliques présents dans divers types d'effluents industriels comme les textiles (Wang *et al.*, 2004), les eaux usées urbaines ou de tannerie ainsi que les eaux usées issues d'industries de production d'huile d'olives (Moraes et Bertazzoli, 2005; Morao *et al.*, 2004; Gotsi *et al.*, 2005; Rao *et al.*, 2001) ou encore les sols (Chiang *et al.*, 2001). En particulier, Panizza *et al.* (2000) ont utilisé l'électro-oxydation sur des eaux usées industrielles contenant des hydrocarbures poly-aromatiques (acide naphthalène sulfonique et acide anthraquinone sulfonique) et ils ont obtenu des taux d'élimination de la DCO allant jusqu'à 94% selon le type d'électrode anodique utilisée, la densité de courant appliquée et la concentration en électrolytes utilisée. Stichnothe *et al.* (2002) ont évalué l'efficacité de l'oxydation électrochimique afin de dégrader le tri-butylétain et les HAP présents dans des sédiments. Au total, 16 molécules de HAP quasiment identiques à celles montrées à la Figure 1.4 ont été suivies. D'une façon générale, la concentration totale de HAP passait d'une valeur initiale de 4.1 mg kg⁻¹ à une valeur finale de 0.53 mg kg⁻¹ soit une réduction de 90% après 120 min de traitement.

1.3.5.5 Lavage au surfactant et flottation successive

D'autre part, les HAP retrouvés dans divers types de déchets peuvent également être éliminés à l'aide d'une technique de désorption par des agents tensioactifs (en l'occurrence des surfactants, cationiques, anioniques ou neutres), suivie d'une étape de flottation de la suspension par injection d'air contrôlé (Chu et Chan, 2003; Danzer et Grathwohl, 1997). Lors de la flottation les particules présentant des surfaces hydrophobes (HAP-surfactant) se fixent aux bulles d'air en raison de la grande affinité des surfaces hydrophobes pour l'air de structure non-polaire. Il se forme alors un agrégat bulle/particule hydrophobe qui est entraîné jusqu'à la surface de la pulpe et qui forme une mousse chargée. La mousse est récupérée à l'aide d'une écumeuse et peut alors être disposée sécuritairement (Kone, 2003; Nguyen *et al.*, 1998).

1.3.5.6 Combinaison de procédés

En présence d'effluents industriels toxiques ou non biodégradable, il peut être intéressant de faire appel à des méthodes combinées classiques comme le pré-traitement physique ou chimique suivi d'un traitement biologique conventionnel. Un traitement d'oxydation (chimique ou électrochimique) préalable permet de transformer les composés non biocompatibles en produits biodégradables et d'augmenter ainsi l'efficacité épuratoire des systèmes biologiques. Placés en aval d'un traitement biologique, les traitements électrochimiques (ou chimiques) permettent de minéraliser davantage (oxydation totale) la matière organique préalablement oxydée par voie biologique et d'oxyder éventuellement les composés organiques qui ont échappé au traitement biologique. Ce type de combinaison permet de tirer à la fois profit des avantages des techniques d'oxydation électrochimique ou chimique (temps de rétention court, réduction du volume d'équipement, etc.) et des procédés biologiques (faibles coût d'opération).

L'oxydation chimique (eau oxygénée, ozone), la photochimie et l'oxydation à haute pression sont souvent employées en tant que prétraitement précédant un traitement biologique.

À titre d'exemple, Panizza *et al.* (2006) a utilisé l'oxydation biologique suivie de l'oxydation électrochimique pour traiter des composés de sulfonate de naphthalène présents dans les eaux d'infiltration d'un site industriel contaminé. Les mono-naphthalènes et les naphthalènes di-sulfonate (à l'exception du 1.5-disulfonate naphthalène) ont été dégradés grâce à l'oxydation biologique alors que les composés plus complexes comme le trisulfonate de naphthalène qui ont échappé au traitement biologique ont été minéralisés par l'oxydation électrochimique. Par ailleurs, ce type de combinaison a permis de réduire la consommation énergétique lors de l'électrolyse en passant de 80 kWh m^{-3} (en l'absence du traitement biologique) à 60 kWh m^{-3} (en présence du traitement biologique) de même que la valeur de l'indice d'oxydation électrochimique (de 61% à 10%) (Panizza, 2006).

Kukor et Nam (2006) ont développé un procédé de décontamination de déchets industriels pollués par les HAP en combinant un traitement biologique et chimique. Les déchets sont tout d'abord soumis à un traitement biologique (bio-remédiation) réalisé dans des conditions appropriées en présence d'un consortium de microorganismes possédant un système enzymatique bien spécifique capable de favoriser la solubilisation ou la dégradation des polluants organiques. Subséquemment, les déchets sont mis en contact avec des sels de métaux de transition (fer ferreux ou ferrique) en présence ou non d'un agent complexant (l'acide gallique ou le catéchol) et auxquels est ajouté un oxydant (en l'occurrence le peroxyde d'hydrogène) en milieu neutre (pH voisin de la neutralité) et ce afin de favoriser les réactions radicalaires (formation de radicaux libres OH°) très efficaces pour la dégradation des polluants organiques aromatiques. Comme mentionné précédemment l'usage combiné du fer ferreux et du peroxyde

d'hydrogène constitue le réactif de Fenton alors que la combinaison du fer ferrique et d'un agent complexant (acide gallique ou catéchol) avec le peroxyde d'hydrogène forme le réactif de Fenton-modifié. Les données recueillies lors du traitement d'un sol pollué par des HAP indiquent que les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque la biodégradation était suivie par un traitement au réactif de Fenton-modifié puisque 85 à 98% de la teneur initiale en NAP, fluorène, phénanthrène et PYR était éliminée.

Quant à lui, Szejtli et Fenyvesi (1995) a développé un procédé d'extraction des HAP à partir de sols contaminés. La technique proposée consiste à traiter la matrice solide en une seule étape par un apport de 10 à 20% d'un solvant organique biodégradable (en l'occurrence le cyclodextrin appelé aussi cyclo-amylose) capable de favoriser la désorption des polluants organiques. Dans le même temps une microflore bactérienne (ou une culture de champignons) est inoculée dans la suspension en présence de nutriments nécessaires pour supporter l'activité bactérienne. L'application de ce procédé sur des sols contaminés a permis d'extraire jusqu'à 0.42 mg g^{-1} d'anthracène et $48 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ de PYR alors que les teneurs initiales respectives étaient de 0.5 mg g^{-1} et $50.5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$.

L'oxydation électrochimique a aussi été jumelée au traitement biologique afin de transformer les composés non-biodégradables en espèces biodégradables, lesquelles pourraient alors par la suite suivre un traitement biologique conventionnel. Ainsi, un traitement biologique supplémentaire peut être choisi afin de sélectionner la matière à oxyder et par conséquent de diminuer la charge électrique nécessaire à la transformation (Szpyrkowicz *et al.*, 2005b).

Parmi les méthodes chimiques ou physico-chimiques permettant la dégradation des composés organiques, l'oxydation électrochimique semble particulièrement intéressante.

1.3.6 Généralités sur les surfactants et les techniques de lavage

1.3.6.1 *Surfactants*

Les surfactants sont des molécules amphiphiles qui possèdent une « tête » polaire (hydrophile) et une « queue » apolaire (hydrophobe). Selon la nature du groupement polaire, on distingue les surfactants anioniques, cationiques, non ioniques et amphotère. En raison de leur caractère amphiphile, les molécules de surfactants peuvent se dissoudre dans l'eau sous forme de monomères, s'adsorber à une interface, ou être incorporées avec d'autres molécules de surfactants pour former une micelle.

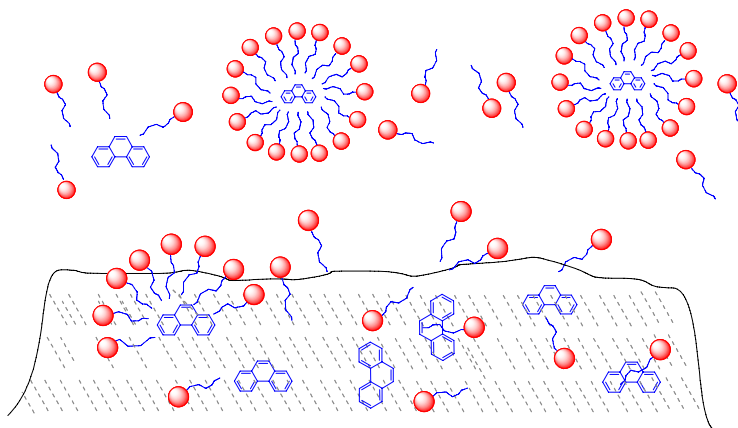


Figure 1.5 Formation d'une micelle dans la solution de surfactant

La concentration (ou la gamme étroite de concentrations) à partir de laquelle on observe la formation de micelles est appelée la concentration micellaire critique (CMC). La CMC, qui dépend de facteurs tels que la nature du surfactant, la température, la force ionique et la présence de traces de solvant organique ou même de composés organiques, est la concentration à laquelle certaines propriétés de la solution (telle que la tension de surface) présentent une variation brusque de leur valeur. Le nombre de molécules de surfactants qui constitue une micelle est

appelé le nombre d'agrégation. Les micelles peuvent prendre une forme sphérique, sphéroïdale ou en bâtonnets. Quand la partie hydrophobe du surfactant est une chaîne d'hydrocarbures, les micelles vont être constituées d'une partie centrale hydrocarbonée avec des groupements polaires à la surface qui servent à maintenir la solubilité dans l'eau. Après incorporation dans les micelles, les cinétiques de réaction ainsi que les équilibres chimiques et les propriétés des solutés peuvent être radicalement modifiés. Même à des concentrations inférieures à la CMC, les surfactants peuvent s'associer avec un nombre d'agrégation faible pour former des dimères, trimères, etc. Par conséquent, en dessous de la CMC, une légère augmentation de la solubilité des HAP peut être observée majoritairement due au partage des HAP et en particulier ceux les plus hydrophobes, avec ces agrégats (Yeom *et al.*, 1995; Brouwer *et al.*, 1994). Cependant, il a été montré qu'une nette augmentation de la solubilité des HAP n'est observée qu'à des concentrations en surfactant supérieures à la CMC (Edwards *et al.*, 1991).

L'efficacité d'un surfactant donné pour solubiliser un HAP particulier peut être estimée en déterminant le rapport de solubilisation molaire (MSR *molar solubilization ratio*) et le coefficient de partage micelle/eau (K_m). La valeur du MSR correspond au nombre de moles de HAP solubilisées sur le nombre de moles de surfactants présents sous forme de micelles (Tiehm, 1994; Prak et Pritchard, 2002). Dans une solution, on a la relation (Edwards *et al.*, 1991) :

Équation 1.1 $MSR = (S_{HAP,micelle} - S_{HAP,CMC}) / (C_{surf} - CMC)$

où :

MSR : Rapport de solubilisation molaire (MSR *molar solubilization ratio*)

$S_{HAP,CMC}$: Solubilité apparente du HAP dans la solution à la CMC (mol L^{-1}) ;

$S_{HAP,micelle}$: Solubilité apparente du HAP dans la solution à une concentration du surfactant supérieure à la CMC (mol L^{-1}) ;

C_{surf} : Concentration du surfactant à laquelle $S_{HAP,micelle}$ est évaluée (mol L^{-1}).

CMC : Concentration micellaire critique

Le coefficient de partage micelle/eau (K_m) représente la distribution du soluté entre les micelles et la phase aqueuse. Il est égal au rapport de la fraction molaire de HAP solubilisés dans la pseudo-phase micellaire (X_m) sur la fraction molaire de HAP solubilisés dans la pseudo-phase aqueuse (X_a) (Edwards *et al.*, 1994) :

Équation 1.2
$$K_m = \frac{X_m}{X_a}$$

La fraction molaire du HAP dans la pseudo-phase micellaire peut être calculée de la manière suivante (Edwards *et al.*, 1991):

Équation 1.3
$$X_m = (S_{HAP,micelle} - S_{HAP,CMC}) / (C_{surf} - CMC + S_{HAP,micelle} - S_{HAP,CMC}) = MSR / (1 + MSR)$$

La fraction molaire du HAP dans la pseudo-phase aqueuse peut être estimée ainsi (Edwards *et al.*, 1991) :

Équation 1.4
$$X_a = S_{HAP,CMC} \cdot V_{eau}$$

où V_{eau} : volume molaire de l'eau (i.e. $0.01805 \text{ L mol}^{-1}$ à 25°C).

Le coefficient de partage peut donc être déterminé à partir de la valeur du MSR expérimentale selon l'Équation ci-dessous (Edwards *et al.*, 1991) :

Équation 1.5
$$K_m = \frac{1}{V_{eau} \cdot S_{HAP,CMC}} \left(\frac{MSR}{1 + MSR} \right)$$

Pour un surfactant non ionique donné, les valeurs de $\log K_m$ semblent être corrélées avec les coefficients de partage octanol-eau des HAP (i.e. relation linéaire avec $\log K_{ow}$) (Edwards *et al.*, 1991).

Un autre paramètre important qui décrit les propriétés physiques des surfactants est le bilan hydrophile-lipophile (HLB : *hydrophile-lipophile balance*) qui est déterminée par le rapport entre la partie hydrophile et la partie hydrophobe de la molécule de surfactant. La valeur du HLB d'un surfactant augmente donc avec son caractère hydrophile (Tiehm, 1994).

1.3.6.2 Lavage de sol

Le lavage de sol est un procédé *ex situ* basé sur l'idée d'un rinçage à l'eau pour enlever des contaminants. Le processus d'extraction des contaminants organiques et/ou inorganiques du sol peut se faire d'une des deux manières suivantes (Mulligan *et al.*, 2000a, b):

- En les dissolvant ou en les transférant à la solution de lavage ;
- En les concentrant dans un plus petit volume de sol par séparation particulières, gravimétrique, flottation et/ou attrition.

Le lavage de sol est un procédé chimique souvent associé à des procédés minéralurgiques (Mann, 1998). Cette technique de traitement est une technologie de transfert des polluants qui nécessite un traitement des contaminants en aval. Elle s'applique aux sols, sédiments, roches et boues d'épuration. Son principe est assez simple. Les contaminants adsorbés sur les fines particules de sol sont séparés et extraits de la masse de sol. Le pouvoir de lavage de l'eau est augmenté par l'ajout d'agents tensioactifs, d'agents chélatants et par un ajustement du pH.

Pour les sols présentant des contaminations mixtes et hétérogènes, il est difficile de mettre en place une cellule de lavage unique qui puisse être active sur l'ensemble des contaminants. Dans ces cas particuliers, il est nécessaire de procéder à un traitement comprenant plusieurs cellules de lavage, chacune adaptée à un type de contaminant (Van *et al.*, 2002). La clé pour un lavage

efficace des sols résulte de l'arrangement et la configuration des unités de procédés, ainsi que de la caractérisation et la compréhension des interactions polluants/sol (Mann, 1998). Un chapitre détaillé du « *Remediation technologies screening matrix and reference guide* » fait état des caractéristiques des sols influençant les paramètres du procédé de lavage dont la distribution granulométrique, le type de sol, la structure et les propriétés physiques, la présence de moisissures, la nature et la concentration des polluants, la teneur en COT, la texture et la capacité d'échange cationique (Van *et al.*, 2002). Les contaminants candidats au lavage de sol sont principalement les métaux, les organiques semi-volatils, les HAP, les pesticides, les BPC et les éléments faiblement radioactifs (Mann, 1998). Si le lavage des HAP est généralement associé à l'action d'un tensioactif, le lavage des métaux peut être réalisé à l'aide de divers facteurs comme le pH, l'ajout de chélatants, de biosurfactants ou d'oxydants.

Cette approche présente une réelle rationalité économique du fait des concentrateurs placés en amont de la cellule de lavage qui permet de concentrer les polluants dans un plus petit volume de sol à traiter par lavage. Ainsi, de moins grandes quantités de surfactant et d'eau sont utilisées. Ce procédé permet de traiter tant les composés organiques qu'inorganiques (Mann, 1998). Actuellement, cette technique est utilisée de façon intensive en Europe mais est beaucoup moins répandue aux États-Unis. Le coût moyen de cette technologie, incluant l'excavation, est d'environ 170 \$US tm^{-1} à traiter selon les sols, les contaminants et les traitements préalables nécessaires (Van *et al.*, 2002).

La flottation est un procédé physico-chimique très complexe dont le principe repose sur les propriétés de surface naturelles ou stimulées de la matrice considérée (caractère hydrophile ou hydrophobe) (Bouchard, 2001). Le système consiste en une pulpe (matrice/eau/agents de flottation) maintenue sous agitation et subissant, sur des intervalles de temps bien définis, des injections d'air à des débits très précis. C'est ce dernier processus qui permet de faire flotter les contaminants par un transport sélectif des particules hydrophobes. En effet, les particules présentant des surfaces hydrophobes se fixent aux bulles d'air lorsqu'elles entrent en collision avec elles, alors que les particules hydrophiles restent en solution. Les bulles d'air entraînent les particules jusqu'à la surface de la pulpe où elles forment une mousse chargée (Bouchard, 2001).

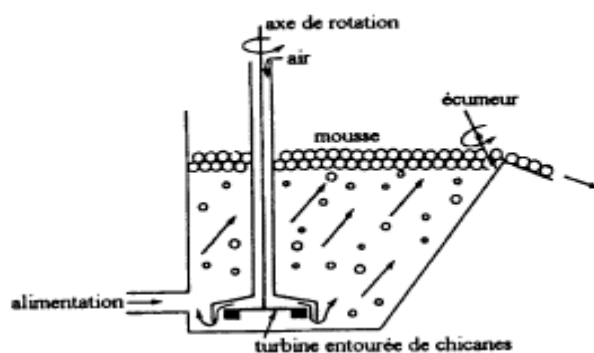


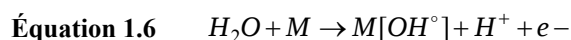
Figure 1.6 Schéma d'une cellule de flottation (Bouchard, 2001)

1.3.7 Électrochimie et traitement environnemental

L'application des procédés électrochimiques à la protection de l'environnement a déjà montré son efficacité dans l'élimination de composés organiques (Couper *et al.*, 1990). Cette partie décrit le principe de fonctionnement du procédé, en s'appuyant sur le mécanisme et les facteurs affectant l'oxydation électrochimique.

1.3.7.1 Spécificité et intérêt des techniques d'oxydation électrochimique

L'intérêt des techniques électrochimiques réside dans leur aspect non polluant, leur facilité d'automatisation ainsi que leur capacité d'action à deux niveaux sur les polluants cibles. Cette dernière capacité leur confère *a priori* un avantage par rapport aux procédés conventionnels d'oxydation chimique. En effet, l'oxydation électrochimique de composés organiques peut s'effectuer soit exclusivement sur l'électrode (effet direct) et/ou par génération *in situ* d'un oxydant en solution (effet indirect). Il est aujourd'hui admis que l'action directe d'oxydation anodique des produits organiques s'effectue en deux étapes (Comninellis, 1994; Gandini *et al.*, 1998). Premièrement, une décharge anodique de la molécule d'eau est obtenue avec formation du radical hydroxyle ($\text{OH}^\bullet$) adsorbé sur des sites actifs de l'électrode « M » suivant l'équation 1.6:

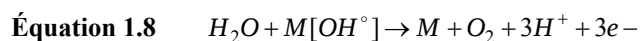


Par la suite, le polluant organique « R » est oxydé par les radicaux libres adsorbés suivant l'Équation 1.7:

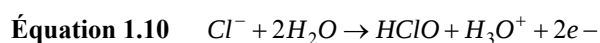
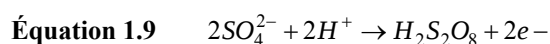


où « RO » représente le produit organique oxydé qui peut être davantage oxydé par les radicaux hydroxyles qui sont continuellement formés par la décharge anodique de l'eau. Les radicaux libres sont des espèces capables d'oxyder plusieurs molécules organiques complexes, non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables (Pulgarin *et al.*, 1994) comme les composés HAP (Stichnothe *et al.*, 2005). Il s'agit d'espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi totalité des molécules biologiques. Ces radicaux libres réagissent avec les doubles liaisons -C=C- et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des hydrocarbures

aromatiques poly-insaturés (Millet, 1992). Ainsi, l'oxydation anodique peut conduire à l'oxydation totale des polluants organiques (dégagement de CO₂ et formation de H₂O) ou à la formation de composés plus simples, non toxiques et biodégradables (Comninellis, 1992). En revanche, des réactions anodiques compétitives (réactions parasites) peuvent se dérouler et limiter la formation de ces radicaux libres, telle que la réaction de formation de l'oxygène moléculaire.



L'action indirecte de l'électrolyse est également intéressante pour oxyder des composés organiques réfractaires. En effet, en présence d'ions sulfate et d'ions chlorure, ceux-ci peuvent être oxydés à l'anode et former respectivement de l'acide persulfurique (H₂S₂O₈) et de l'acide hypochloreux (HClO) soit des oxydants puissants capables d'oxyder ou de modifier la structure des molécules organiques réfractaires (Canizares *et al.*, 2002; Murugananthan *et al.*, 2005; Louhichi *et al.*, 2006) et ainsi conduire à la formation de composés plus oxydés.

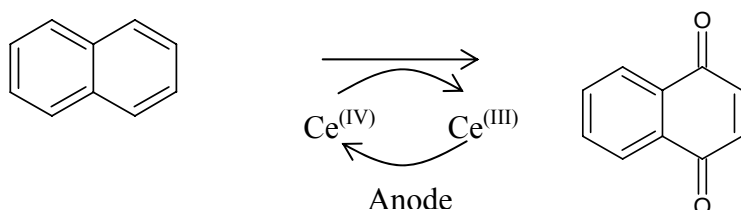


Aussi, lors de l'électrolyse, il est possible de générer *in situ* le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) par réduction cathodique de l'oxygène dissous (Drogué *et al.*, 2001):



En application de l'action indirecte de l'électrolyse, Hydro-Québec a oxydé du NAP pour former du naphthoquinone et produire de l'anthraquinone. Le NAP a été oxydé par un médiateur (Ce^{III}-Ce^{IV}) qui est généré à l'anode (Hund et Hammerich, 2001) :

Équation 1.12



La production *in situ* d'oxydant en solution lors de l'électrolyse ainsi que la formation de radicaux libres sur des sites actifs de l'électrode n'est pas observé dans toutes les cellules électrolytiques. Ces réactions dépendent de plusieurs paramètres dont le type et la structure des électrodes. Il est présenté dans les sections suivantes des critères globaux de mesure d'efficacité épuratoire et quelques paramètres opératoires pouvant grandement influencer l'élimination des polluants organiques.

1.3.7.2 Paramètres globaux de mesure d'efficacité épuratoire

L'action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse chargée en matière organique peut être décrite schématiquement de la manière suivante :

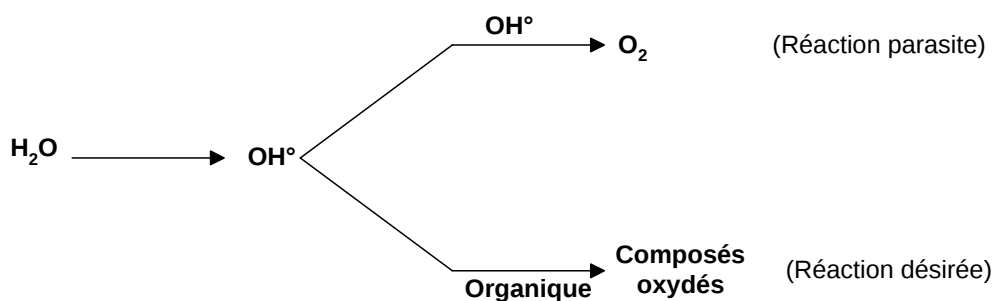


Figure 1.7 Schéma descriptif de l'oxydation anodique de composés organiques

Dans un tel système, les radicaux libres (OH[•]) formés électrochimiquement oxydent les molécules organiques (réaction désirée), lesquels radicaux sont également capables de se décomposer en oxygène (réaction parasite) dans un système de réaction parallèle. L'efficacité épuratoire dans un tel système dépend de la vitesse relative de ces deux réactions parallèles.

1.3.7.3 Rendement en courant

Le rendement instantané en courant électrique dépend de la vitesse relative des deux réactions parallèles ci-dessus. Il peut être calculé par la relation suivante :

$$\text{Équation 1.13} \quad \eta_t = \frac{Q_{O_2} - (Q_{O_2})_{orga}^t}{Q_{O_2}}$$

Dans cette expression « Q_{O_2} » représente le débit d'oxygène formé pendant un essai à blanc (en l'absence d'organique) et « $(Q_{O_2})_{orga}^t$ » représente le débit d'oxygène formé pendant l'oxydation de la solution chargée en matière organique. Le rendement en courant instantané peut être également déterminé à partir de la mesure de la DCO qui s'exprime comme suit :

$$\text{Équation 1.14} \quad \eta = \frac{[(DCO)_t - (DCO)_{t+\Delta t}]}{8I.\Delta t} FV$$

où « $(DCO)_t$ » et « $(DCO)_{t+\Delta t}$ » représentent respectivement la demande chimique en oxygène (g O₂ l⁻¹) au temps « t » et « t+Δt », « I » l'intensité de courant électrique (A), « F » la constante de Faraday (96500 Ceq⁻¹) et « V » le volume de l'électrolyte (l⁻¹). Le choix de la méthode « η » dépend de la solubilité des sous produits de dégradation (Comninellis, 1992). L'efficacité instantanée du courant électrique est déterminée à partir de la DCO lorsque les sous produits issus de l'oxydation sont solubles (absence de dépôt de couche sous forme de film mince ou épais à l'électrode). En revanche, lorsque les sous-produits issus de l'électrolyse peuvent être

solubles ou insolubles la méthode utilisant la mesure de l'oxygène dissous est plus approprié à la détermination de l'efficacité instantanée du courant électrique. Il est également possible de définir l'efficacité moyenne du courant électrique (η_m) lors de l'électrolyse. Il se définit comme suit :

$$\text{Équation 1.15} \quad \eta_m = \frac{[DCO_0 - DCO_t].F.V}{8.I.t}$$

Dans cette expression, « DCO_0 » et « DCO_t » représentent la concentration en oxygène dissous au temps 0 et t, respectivement. Le terme « η_m » est aussi appelé rendement faradique moyen, lequel peut être exprimé comme suit :

$$\text{Équation 1.16} \quad \eta_m = \frac{q_r}{q_t}$$

« q_r » étant la quantité d'électricité réellement utilisée pour l'oxydation de la matière organique alors que q_t représente la quantité totale d'électricité consommée lors de l'électrolyse.

D'autre part, il est important de noter que le rendement instantané en courant électrique est en grande partie lié à l'intensité de courant limite (I_{lim}) de diffusion des espèces électro-actives soumises à l'électro-oxydation. Dépendamment de l'intensité de courant appliquée (I_{appl}), deux types de régime opératoires peuvent être identifiés :

$I_{appl} < I_{lim}$: l'électrolyse est contrôlé par le transfert électronique (c'est à dire le courant électrique), l'efficacité (η) instantanée du courant électrique est égale à 100% et la DCO décroît linéairement avec le temps ;

$I_{appl} > I_{lim}$: l'électrolyse est contrôlée par le transport de matière, des réactions secondaires (telle que la formation de l'oxygène) se déroulent à l'électrode, entraînant ainsi une décroissance de l'efficacité du courant électrique. Dans ce cas, l'élimination de la DCO suit une tendance

exponentielle due à la cinétique électrochimique qui est limitée par le processus d'apport en espèces électro-actives de la solution vers l'électrode.

Dans un processus électrochimique contrôlé par le transport de matière, le courant limite de diffusion (I_{lim}) est défini comme étant l'intensité de courant pour laquelle la vitesse de réaction est la plus rapide. Le courant limite de diffusion peut être exprimé comme suit :

Équation 1.17 $I_{lim} = nFK_SAC$

où « n » représente le nombre d'électrons échangés; « F » est la constante de Faraday ($C\ mol^{-1}$), « K_S » est le coefficient apparent de transfert de matière ($m\ s^{-1}$); « A » est la surface géométrique de l'électrode (m^2); « C » est la concentration du polluant ($mol\ L^{-1}$). Le courant limite peut également être défini comme suit :

Équation 1.18 $I_{lim}(t) = 4FAK_S DCO(t)$

« $I_{lim}(t)$ » et « $DCO(t)$ » représentent respectivement le courant limite (A) et la demande chimique en oxygène à un instant « t » quelconque.

1.3.7.4 Demande électrochimique en oxygène et taux d'oxydation électrochimique

La demande électrochimique en oxygène (DEO) est la quantité d'oxygène actif (exprimée en grammes d'oxygène par litre de solution) formée électrochimiquement et utilisée pour l'oxydation complète des composés organiques contenu dans un litre de solution (Gandini *et al.*, 1998):

Équation 1.19 $DEO = \eta_m \cdot \frac{32.I.\tau}{4.F.V}$

où « τ » représente le temps d'électrolyse requis pour que « η_m » soit nul. À partir de la DEO, il est possible de déterminer le degré d'oxydation (ou taux d'oxydation) des matières organiques dans des conditions expérimentales données. Le taux (X) d'oxydation électrochimique exprimé en pourcentage se définit comme le rapport entre la demande électrochimique en oxygène (DEO) et la demande chimique en oxygène initial (DCO)₀.

Équation 1.20 $X(\%) = \frac{DEO}{(DCO)_0} \cdot 100$

1.3.7.5 Électrodes anodiques destructrices des substances organiques

En électrochimie, deux catégories d'anodes insolubles sont le plus souvent utilisées. Lorsque le but à atteindre est l'électrolyse de l'eau (formation d'oxygène), une électrode ayant une faible surtension au dégagement de l'oxygène sera choisie. À l'inverse, si l'on désire dégrader une substance organique en solution aqueuse, une électrode ayant une forte surtension au dégagement de l'oxygène sera utilisée. Ce dernier paramètre est déterminant dans le choix des électrodes destructrices des substances organiques. Plusieurs électrodes à forte surtension en oxygène ont déjà été éprouvées pour l'oxydation de diverses molécules organiques. Comninellis (1994) a étudié plusieurs types d'électrodes anodiques en titane recouvert d'un dépôt catalytique (Pt, RuO₂, IrO₂, PbO₂ et SnO₂) pour le traitement électrochimique ($i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$) d'une solution aqueuse contenant du phénol (10.6 mM). La meilleure efficacité épuratoire était obtenue en utilisant le titane recouvert d'oxyde d'étain (Ti/SnO₂), laquelle électrode permettait d'obtenir un rendement moyen d'oxydation (η_m) de 0.55 comparativement aux électrodes Ti/Pt, Ti/RuO₂,

Ti/IrO₂ et Ti/PbO₂ qui conduisaient à des valeurs relativement faibles se situant entre 0.10 et 0.15. Ce rendement relativement élevé obtenu à l'aide de Ti/SnO₂ serait attribuable à la nature hautement cristalline de l'électrode qui catalyse la réaction d'oxydation électrochimique.

Plus spécifiquement, Panizza *et al.* (2000) en appliquant la technique d'électro-oxydation à des eaux usées industrielles contenant des hydrocarbures poly-aromatiques (acide naphthalène sulfonique et acide anthraquinone sulfonique) obtinrent des taux d'élimination de la DCO allant jusqu'à 94% dépendamment du type d'électrode anodique utilisée, de la densité de courant appliquée et de la concentration en électrolytes. Les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide d'une électrode anodique de Ti/Pt fonctionnant à une densité de courant de 50 mA cm⁻² en présence de 5.0 g NaCl L⁻¹, l'effet indirect de l'électrolyse étant plus efficace que l'effet direct.

L'utilisation des électrodes constituées d'une fine couche d'or dopé de bore (BDD : *boron doped diamond thin film*) pour oxyder des composés phénoliques est plus efficace que les électrodes de Ti/PbO₂ (Canizares *et al.*, 2002).

Quant à eux, Stichnothe *et al.* (2002) ont étudié l'oxydation électrochimique pour la dégradation de tri-butylétain et des HAP présent dans des sédiments. Au total, 16 molécules de HAPs ont été étudiées (quasiment identiques à celles mentionnées à la Figure 1.4). La concentration totale de HAP passait d'une valeur initiale de 4.1 mg kg⁻¹ à une valeur finale de 0.53 mg kg⁻¹, soit une réduction de 90% pendant 120 min. Pour ce faire, une anode de titane recouvert d'oxyde d'iridium (Ti/IrO₂) fonctionnant à une densité de courant optimale de 80 mA cm⁻² pendant 120 min a été utilisée. Aussi, une concentration de 0.5 mol L⁻¹ de NaCl a été employée lors de l'électrolyse.

Par ailleurs, l'efficacité d'un système électrolytique peut être liée à la forme et la structure des électrodes. Des électrodes rectangulaires, circulaires et concentriques sont couramment

employées, dépendamment du type de réacteur et des conditions hydrodynamiques souhaitées (écoulement laminaire ou turbulent) (Chen, 2004). L'objectif principal est d'obtenir la plus grande surface d'échange possible avec une bonne tenue dans le temps. D'autres paramètres peuvent intervenir dans le choix d'une électrode comme la tenue mécanique ou l'aptitude de l'électrode à subir un traitement de décolmatage ou de décarbonatation. Des électrodes en métal déployé sont couramment utilisées. Cette configuration offre une bonne tenue mécanique, une grande surface d'échange par rapport aux électrodes pleines et constitue de fait un bon promoteur de turbulence permettant d'accroître le coefficient de transfert à l'interface électrode-électrolyte (Coeuret et Stock, 1993).

1.4 Hypothèses de travail et objectifs de recherche

1.4.1 Hypothèses

Les hypothèses de recherche suivantes ont été établies suite à l'analyse de la documentation scientifique spécifique par rapport au projet de recherche:

1. La réhabilitation des sols pollués ou la décontamination des déchets industriels pollués par des hydrocarbures aromatiques génère des concentrés chargés en HAP. Afin de minimiser les coûts de gestion de ces résidus, il est nécessaire d'intégrer dans la filière de traitement de ces déchets, une étape supplémentaire visant à dégrader ces polluants organiques réfractaires (HAP).
2. L'électro-oxydation s'est avérée efficace pour éliminer les polluants organiques toxiques. Cette technologie est capable d'oxyder plusieurs molécules organiques complexes, non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables (composés phénoliques, composés organochlorés, etc.) ou de conduire à la formation de composés plus oxydés. Conséquemment, l'électro-oxydation pourrait être mise à profit pour le traitement de HAP.
3. L'oxydation électrochimique peut s'effectuer soit exclusivement sur l'électrode (effet direct) et/ou par génération in situ d'un oxydant en solution (effet indirect). L'action directe est obtenue par décharge anodique de la molécule d'eau et conduit à la génération de radicaux libres ($\text{OH}^\bullet$) sur l'électrode alors que l'action indirecte est basée sur la génération d'un oxydant (H_2O_2 ou $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Ces espèces pourraient dégrader des HAP sans requérir l'ajout des produits chimiques (comme Fe, H_2O_2 , etc.).

1.4.2 Objectifs de recherche

Le but de cette étude est d'évaluer l'efficacité de l'électro-oxydation à dégrader des HAP issus de la décontamination des sols et de déchets industriels. L'utilisation d'électrodes catalytiques à forte surtension en oxygène et/ou la génération *in situ* d'un oxydant en solution devrait permettre de dégrader les grosses molécules de HAP (non biodégradables) en petites molécules non toxiques ou moins toxiques et biodégradables, ou encore, d'oxyder complètement ces composés organiques en dioxyde de carbone. L'atteinte de cet objectif principal nécessite aussi l'élaboration d'objectifs spécifiques lesquels peuvent être définis comme suit :

1. Déterminer la capacité d'oxydation des HAP par voie électrochimique ;
2. Déterminer les meilleures conditions opératoires de dégradation des HAP ;
3. Concevoir et tester de nouvelles cellules électrolytiques appropriées ;
4. Comparer l'efficacité de différents types de matériels d'électrodes ;
5. Déterminer les intermédiaires de dégradation des HAP et proposer des mécanismes réactionnels ;
6. Comparer le procédé d'électro-oxydation avec le procédé Fenton ;
7. Appliquer le procédé d'électro-oxydation à des concentrés réels issus de la décontamination de sols et de déchets d'aluminerie.

1.4.3 Originalité de l'étude

Le sujet proposé est d'actualité, car il s'agit de faire face aux polluants réfractaires tels que les HAP qui échappent pour la plupart à l'épuration classique des eaux usées industrielles. Ces

composés sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune marine et constituent également un risque pour la santé humaine (effets cancérogène et effets nocifs sur le système immunitaire). Les techniques électrolytiques ont été souvent étudiées de manière générale pour le traitement de divers types de rejets industriels, mais elles n'ont pas spécifiquement été employées pour la dégradation des HAP dans des matrices aussi complexes que la solution de créosote (utilisé ici comme solution modèle de HAP) constituée de plus d'une quinzaine d'hydrocarbures rémanents. Ainsi, la présente étude se distingue des traitements usuels d'oxydation des HAP de par sa capacité à dégrader simultanément plusieurs types de HAP possédant 2 à 6 noyaux aromatiques à fortes concentrations. En comparaison, les procédés d'oxydation des HAP répertoriés dans la littérature mettent le plus souvent en jeu une ou deux molécules de HAP (PYR, NAP, etc.) ayant une concentration initiale relativement faible.

L'étape subséquente de ce projet vise le développement d'un procédé complet de décontamination de déchets (ex. sols et déchets d'aluminerie) pollués par des hydrocarbures rémanents en utilisant une technique d'extraction/solubilisation en présence d'agent tensioactif suivie de la dégradation de ces composés par voie électrolytique. Selon nos connaissances actuelles, il n'y a pas d'étude déjà effectuée sur la décontamination des déchets d'aluminerie utilisant la technique de désorption suivie de la technique d'oxydation électrochimique des HAP. Le développement de ce procédé permettrait de réduire de deux à trois fois les coûts habituellement requis (300 à 600 \$ tm^{-1}) pour le traitement et la gestion de ce type de résidus (résidus disposés comme matières dangereuses dans un site d'enfouissement spécialisés).

Ce travail contribuera donc à élargir les applications de l'électrochimie, une technologie propre et économique viable, dans l'industrie de l'environnement.

1.5 Démarche méthodologique

La première partie de cette étude porte sur l'évaluation du potentiel de l'électro-oxydation à dégrader des HAP présents dans une solution synthétique de créosote. La préparation de cette solution a été réalisée à l'aide d'un surfactant. Lors de ces essais, les effets de différents paramètres expérimentaux appliqués à la cellule électrolytique ont été évalués (type de cellule électrolytique, nature des électrodes, intensité de courant, temps de rétention, pH, concentration en électrolyte, conductivité, etc.). Une fois les conditions optimales déterminées, des essais ont été effectués en triplicata afin de montrer la reproductibilité du traitement dans ces conditions. Parallèlement, les autres paramètres comme C_{10} - C_{50} , DCO, COT, HMA-HHT, composés phénoliques, H&G totales et toxicité ont été analysés.

Afin de comparer les performances de l'oxydation électrochimique à celles d'un traitement conventionnel, des essais d'oxydation chimique ont été effectués. Le réactif de Fenton (combinaison des réactifs H_2O_2 et Fe^{2+}) a été choisi, en raison de son efficacité dans le traitement des eaux, des sols ou des sédiments selon des études récentes.

Par la suite, des tests d'oxydation chimique utilisant le réactif de Fenton ont également été réalisés afin de comparer l'efficacité de l'électro-oxydation à celle de l'oxydation chimique avancée.

La partie suivante impliquait la recherche des sous-produits de la dégradation par électro-oxydation de chacun des HAP pris individuellement en utilisant des solutions de naphthalène et de pyrène.

Enfin, des essais ont été effectués sur des concentrés de décontamination de sols et de déchets d'aluminerie contenant des HAP récupérés lors d'une procédure de flottation avec un surfactant.

Les meilleures conditions de traitement déterminées lors de la décontamination des solutions synthétiques ont été appliquées au cours de ces essais. En plus, différents paramètres (concentration de l'électrolyte, pourcentage de solide total, temps de réaction, ...) ont été examinés pour avoir une meilleure compréhension de l'effet de ceux-ci lors du traitement d'échantillons réels.

La Figure 1.8 décrit schématiquement la méthodologie expérimentale.

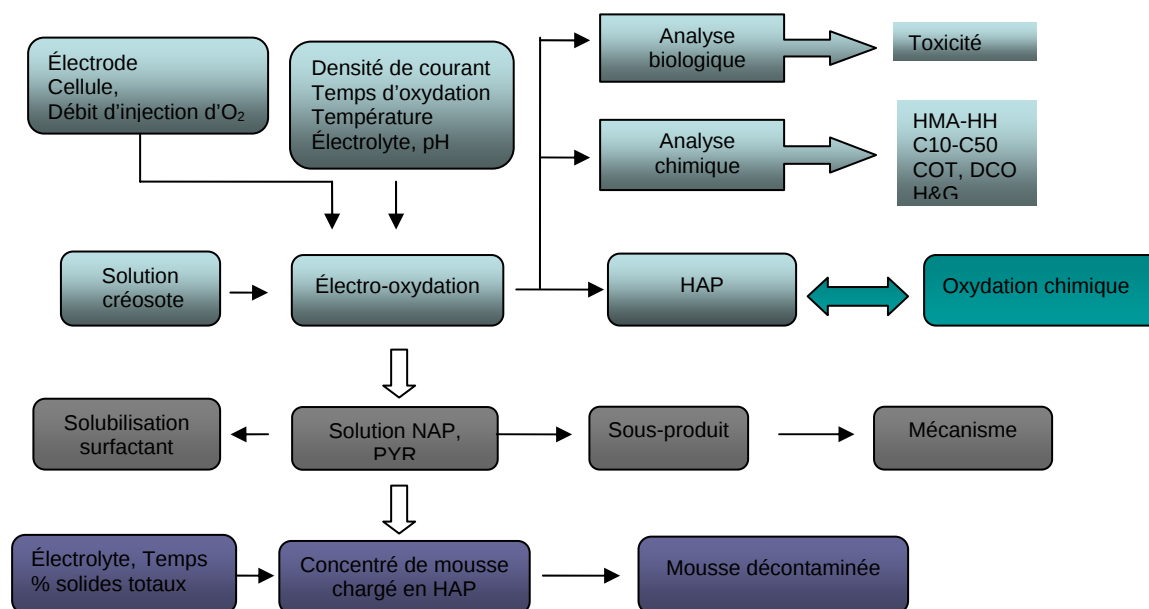


Figure 1.8 Description de la méthode expérimentale

1.5.1 Préparation de solutions synthétiques de HAP

Les solutions synthétiques ont été préparées à partir d'une solution commerciale de créosote fournie par la compagnie Stella-Jones Inc. (Québec, Canada), laquelle solution était constituée de 50% (v v⁻¹) de pétrole et 50% (v v⁻¹) de créosote. La mise en solution des HAP à partir de la

solution commerciale a été effectuée en injectant dans des béchers de 100 mL, 50 g de créosote en présence de 10 g de surfactant CAS (surfactant zwitterionique) fourni par Chemron Co. (Bowling Green, Ohio, États-Unis). La suspension a été par la suite agitée pendant 24 h à température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique, puis transvasée dans un réservoir dans lequel un volume de 10 L d'eau distillée a été ajouté. Par la suite, la solution synthétique de créosote a été soumise à une décantation pendant 24 h ceci, afin de retirer éventuellement les particules en suspension avant le traitement de celle-ci par électro-oxydation.

1.5.2 Montage et caractéristiques des cellules d'électro-oxydation

1.5.2.1 Cellule d'électro-oxydation R1

La cellule R1 parallélépipédique, en pyrex d'une capacité de 2 L (19 cm de haut, 12 cm de long et 12 cm de large), est constituée d'une série d'électrodes rectangulaires (cinq anodes et cinq cathodes) placées en position stables et verticales et individuellement connectées au générateur de courant (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

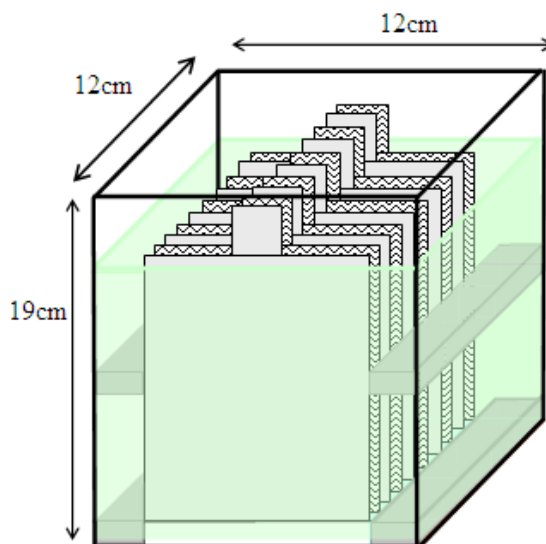
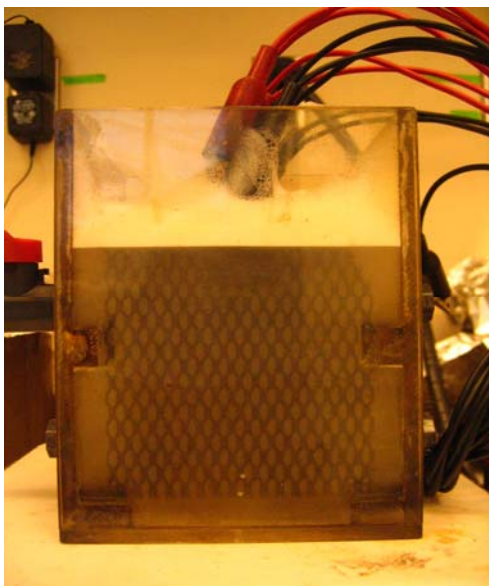


Figure 1.9 **Cellule parallélépipédique à électrodes rectangulaire**

Les électrodes sont disposées en parallèle de telle sorte qu'une anode soit immédiatement suivie d'une cathode avec une distance inter-électrode de 0.5 cm. Les anodes se présentent sous forme de métal déployé de titane (Ti) recouvert d'oxyde de ruthénium (RuO_2), ayant chacune 65 cm^2 d'aire de maille et 45 cm^2 d'aire de surface vide entre les mailles. Les électrodes cathodiques sont des plaques d'acier inoxydables ayant chacune une surface géométrique plane de 110 cm^2 (10 cm x 11 cm). Le volume utile de la cellule est de 1.5 L.

1.5.2.2 Cellule d'électro-oxydation R2

La cellule électrolytique R2 cylindrique, en PVC d'une capacité de 2 L (19 cm de haut et 13 cm de diamètre), est constituée de deux électrodes concentriques en métaux déployés. L'anode est fabriquée en titane (Ti) recouvert d'oxyde d'iridium (IrO_2). L'anode a une forme cylindrique de

14 cm de haut, 10 cm de diamètre et 0.1 cm d'épaisseur. Elle dispose de 270 cm² d'aire de mailles et 170 cm² d'aire de surface vide entre les mailles. La cathode est un cylindre en métal déployé de titane de 14 cm de haut, 12 cm de diamètre et 0.1 mm d'épaisseur. La cathode dispose de 325 cm² d'aire de maille et 202 cm² d'aire de surface vide entre les mailles. La distance inter-électrode est de 1 cm. L'anode est placée au centre de la cellule et la cathode est placée autour de celle-ci. Les deux électrodes concentrique sont disposées coaxialement autour d'un cylindre en PVC en forme U perforé de trous et permettant d'assurer une distribution uniforme de l'eau vers électrodes (voir la Figure 1.10).

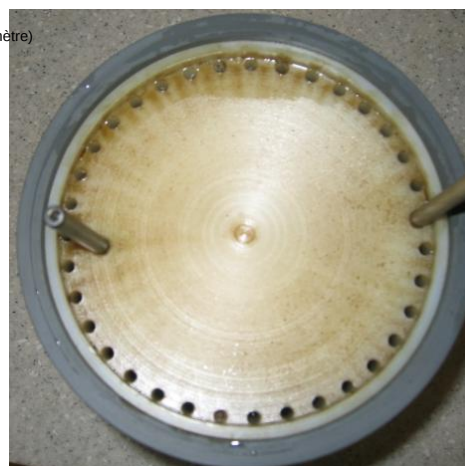
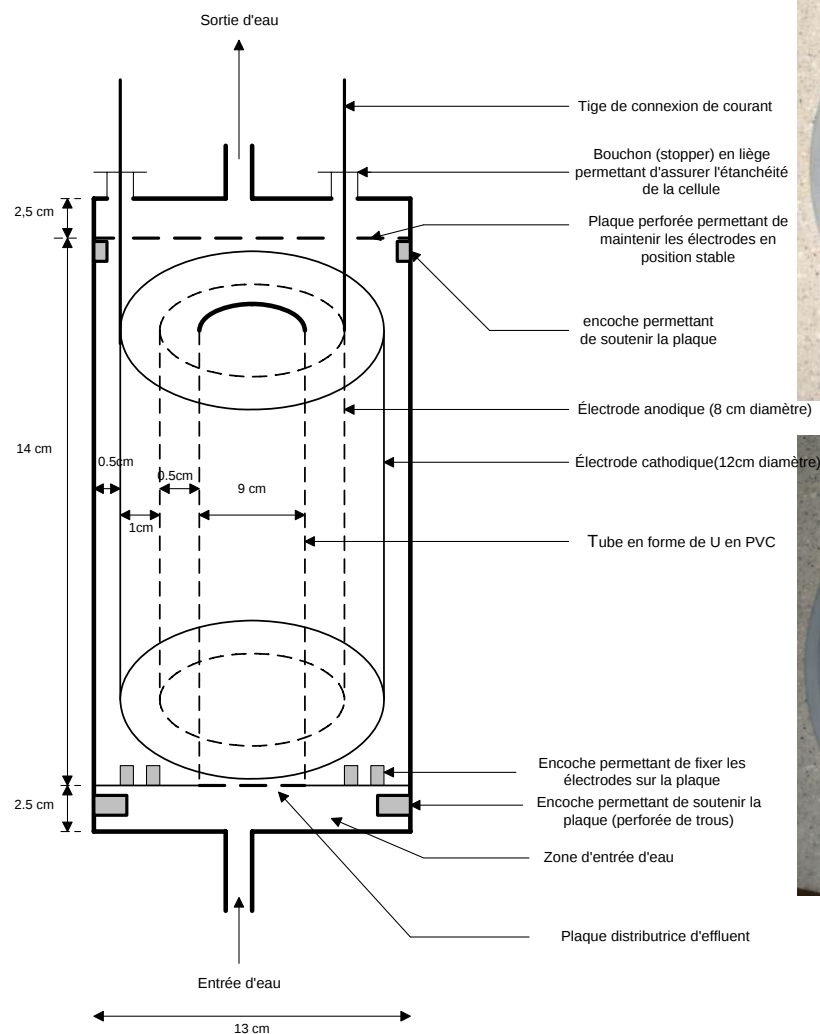


Figure 1.10 Cellule cylindrique à électrodes concentriques

1.5.2.3 Cellule d'électro-oxydation R3

Le réacteur d'électro-oxydation R3 est sous forme cylindrique et constituée d'électrodes volumiques. L'anode se présente sous forme circulaire en métal déployé de titane recouvert d'oxyde d'iridium (Ti/IrO_2) ou de titane recouvert d'oxyde d'étain (Ti/SnO_2) ayant chacune 65

cm^2 d'aire de maille et 45 cm^2 d'aire de surface vide entre les mailles. La cathode se présente également sous forme circulaire en métal déployé de titane (Ti) ou sous forme de métal déployé d'acier inoxydable (Inox) ayant chacune 66 cm^2 d'aire de maille et 44 cm^2 d'aire de surface vide entre les mailles. La cellule électrolytique est constituée de deux électrodes anodiques et de deux électrodes cathodiques placées en position stable et horizontale et connectées individuellement au générateur de courant. Les électrodes sont disposées (en parallèle) de telle sorte qu'une anode soit immédiatement suivie d'une cathode avec une distance inter-électrode de 1 cm (voir la Figure 1.11).

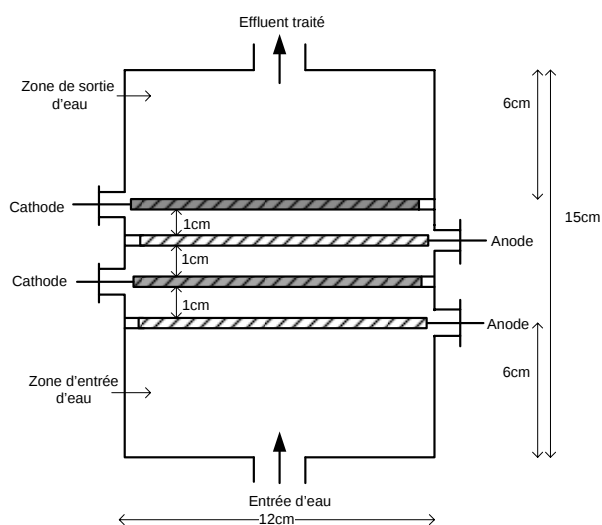


Figure 1.11 Cellule cylindrique à électrodes circulaires

1.5.2.4 Générateur de courant

L'intensité de courant est fournie par un générateur de modèle Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, Ontario, Canada). Il permet d'appliquer une intensité maximale de 70A et une tension maximale de 40V.

1.5.3 Technique expérimentale

Deux unités expérimentales (No. 1 et No. 2) ont été utilisées pour le traitement d'effluents contaminés en HAP. La première utilise la cellule parallélépipédique R1 et fonctionne en mode batch (en mode statique) où le mélange dans la cellule est assuré par une agitation mécanique; la deuxième utilise soit la cellule cylindrique R2 ou R3 et fonctionne en mode dynamique où l'agitation est assurée par une recirculation de l'effluent en circuit fermé.

1.5.3.1 Unité expérimentale No. 1

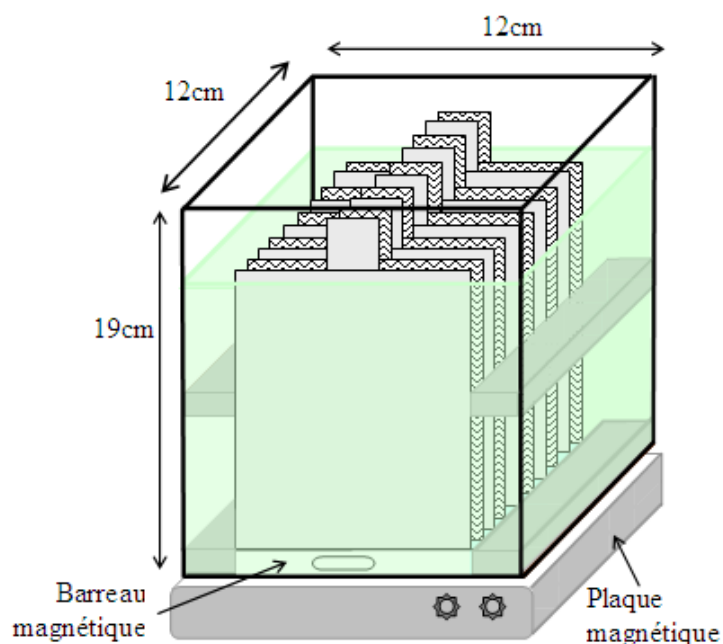


Figure 1.12 Montage expérimental No. 1

Le montage expérimental No. 1 (Figure 1.12) fonctionne en mode batch avec un volume utile de 1.5 L. L'agitation dans le réacteur R1 est assurée par un agitateur magnétique placé au fond de la cuve. Des intensités de courant variant entre 1.0A et 4.0A ont été imposées pendant une période de temps variant entre 10 et 180 min. L'ajustement préalable du pH (pH variant entre 2 et 9) de

l'effluent a été effectué à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 5N) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH, 2N). Un apport en électrolyte Na_2SO_4 (Laboratoire MAT, Beauport, Québec, Canada) dans des concentrations variant entre 0.5 à 4 g L^{-1} a également été testé. De plus, des essais de traitement ont également été réalisés à 4 et 35°C. À la fin de chaque essai, le pH, la température et la conductivité ont été mesurés et l'effluent traité est par la suite transvidé dans un béccher de 2 L où un volume de 1 L d'échantillon a été récupéré pour des mesures de concentrations résiduelles de HAP. Des essais contrôles (effluent agité dans la cellule sans imposition de courant électrique) ont été également effectués. Ces essais contrôles ont servi comme base de comparaison avec l'effluent traité par voie électrochimique. Il est important de noter que, entre deux essais, les électrodes ont été rincées à l'eau et frottées avec une brosse douce pour éliminer les résidus organiques et inorganiques déposés sur les électrodes. Une fois la période de rinçage terminée, elles ont été nettoyées par trempage dans un bain d'acide nitrique à 5% (v v^{-1}) pendant environ 10 min. La cellule électrolytique en plexiglas a également été lavée à l'eau savonneuse.

1.5.3.2 Unité expérimentale No. 2

L'unité expérimentale No. 2 (

Figure 1.13) fonctionne en circuit fermé. Les réacteurs R2 et R3 sont les deux cellules électrolytiques spécialement conçues pour être utilisées dans ce montage expérimental. Une pompe centrifuge (6) à débit variable (Drive pump 75211, Cole Parmer Instrument Co., USA) assure la recirculation de l'eau. Un débitmètre (13) à eau permet de mesurer le débit de

recirculation. Le dispositif prévoit éventuellement une injection d'air ou d'oxygène dans la boucle de recirculation en vue de saturer l'effluent à traiter en oxygène. Une telle injection peut favoriser la formation d'espèces radicalaires ($\text{OH}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$) ou d'oxydants chimiques (H_2O_2 ou O_3) très efficaces pour l'oxydation des polluants organiques. Le débit d'oxygène ou d'air injecté est mesuré à l'aide d'un débitmètre (7). Une sonde à oxygène (9) connectée à un oxymètre installé dans le circuit hydraulique permet de suivre la concentration en oxygène dissous au cours de l'électrolyse. L'excès d'oxygène est rejeté à l'extérieur du système grâce à un évent fixé sur un cylindrique en PVC (4) installé dans le circuit hydraulique. Un manomètre (2) précédé d'un robinet de pointeau (3) permet de mesurer et de contrôler la pression hydrostatique à l'intérieur de la cellule électrolytique. Au début de chaque essai, l'effluent à traiter est injecté dans l'unité expérimentale par le biais d'un entonnoir (14) précédé d'une valve (15) et installé dans le circuit hydraulique (partie supérieure du circuit). Pour ce faire, une pompe péristaltique est reliée à l'entonnoir et permet d'injecter un volume utile de 4.5 L dans l'unité expérimentale. Un apport en électrolyte Na_2SO_4 (0.5 g L^{-1}) est ajouté à l'effluent à traiter afin d'améliorer la conductivité de celui-ci. Des intensités de courant variant entre 0.5 et 5.0A ont été imposées pendant une période de temps de 90 min. Quand le système fonctionne en mode continu, la valve 15 reste fermée tandis que les valves (11) et (12) sont ouvertes et permettent respectivement l'entrée d'effluent et la sortie d'effluent traité. Cependant, quand le système fonctionne en circuit fermé, les valves (11), (12) et (15) sont fermées. Les techniques d'échantillonnage et de mesures analytiques permettant de mesurer l'efficacité du système électrolytique sont identiques à ceux mentionnés précédemment lors de l'utilisation de l'unité expérimentale No. 1.

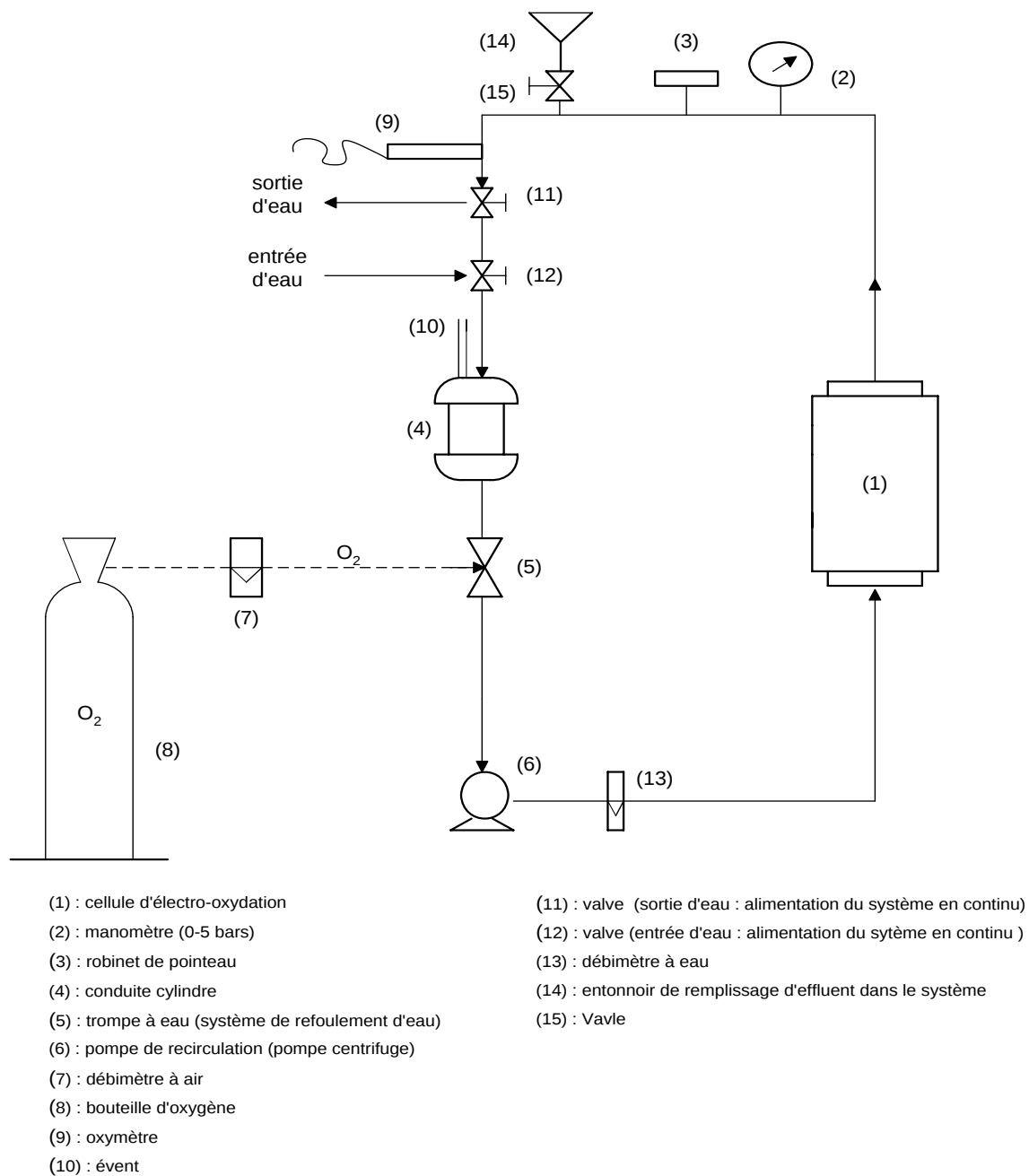


Figure 1.13 Montage expérimental No. 2

1.5.3.3 Comparative avec réactif de Fenton

Préparation des réactifs Fenton

Les solutions mères de fer ferreux sont préparées dans une fiole jaugée par dissolution d'une masse appropriée de sulfate de fer heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) avec de l'eau milli-Q à pH 2 pour éviter l'hydrolyse des ions ferreux ou ferriques (ces derniers pouvant être présents sous forme de traces) qui se produit au dessus de pH 7 et 3,5 respectivement. Cependant, ces solutions n'étant pas stables, elles ne sont pas conservées au-delà d'une heure. Par conséquent, les solutions mères de fer ferreux sont préparées juste avant le début de chaque expérience.

Les solutions mères de peroxyde d'hydrogène sont préparées dans une fiole jaugée ambrée par dilution d'un volume approprié de H_2O_2 à 30% (m/m) avec de l'eau milli-Q. Il est nécessaire d'utiliser des récipients ambrés car le peroxyde d'hydrogène se décompose rapidement sous l'action de la lumière. D'autre part, les solutions diluées de peroxyde d'hydrogène étant instables, les solutions sont préparées juste avant leur utilisation pour la réaction de Fenton (la durée de stockage inférieure à 10 min).

Montage des essais

Toutes les expériences ont été menées à température ambiante dans des erlenmeyers de 500 mL en verre, protégés de la lumière par du papier aluminium. Deux répétitions ont été réalisées pour chaque expérience. Un même volume de la solution créosote de 250 mL a été ajouté dans les erlenmeyers. Le processus d'agitation est réalisé pendant une période temps de 60 min à l'aide des agitateurs magnétiques. Des essais contrôles (effluent agité dans l'erlenmeyers sans ajout des réactifs) ont été également effectués. Le meilleur le ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ a été gardé pour des essais de

changement du pH. L'ajustement préalable du pH (pH variant entre 2 et 9) de l'effluent a été effectué à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 5N) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH , 2N) au début de processus de réaction. Dans ce cas, à chaque pH examiné, nous avons réalisé un essai sans ajout de Fe^{2+} . La concentration de H_2O_2 est maintenu constante.

1.5.3.4 Étude des sous-produits d'électro-oxydation formés

L'évaluation des sous-produits générés lors de l'oxydation électrochimique a été réalisée en utilisant l'unité expérimentale No. 1 à l'aide de solutions de NAP et PYR en présence de CAS pour la mise en solution.

Les sous-produits ont été identifiés à l'aide de l'appareil GC-MS et de la bande des données fournie par NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

Préparation des solutions de HAP

Des solutions de HAP ont été préparées à partir de réactifs de grade analytique (sous forme poudre). Les réactifs utilisés pour la préparation des solutions synthétiques étaient le NAP et le PYR (Laboratoire Mat, QC, Canada). Une quantité de 0.1 g de NAP et PYR individuel est ajoutée à l'erenmeyer de 500 mL en présence 2 g de CAS et 300 ml d'eau. L'ensemble est placé sous agitateur orbital (Lab-line model 3520) à 250 tours/min pendant 24 h. Par la suite, la solution filtrée (papier de Whatman No.5) est transvasée dans une fiole de 2 L et diluée avec de l'eau mili-Q.

1.5.3.5 *Application de l'électro-oxydation sur des concentrés de décontamination de sol et de déchet*

Les concentrés de mousse ont été obtenus lors de la décontamination des déchets d'aluminerie et de sols pollués, par lavage au surfactant suivi d'une étape de flottation. Après l'étape de la mise en solution, les concentrés de mousse ont été dégradés par électro-oxydation à l'aide de l'unité expérimental No. 1.

Lavage au surfactant suivie d'une étape de flottation

Le déchet d'aluminerie et différents types de sol ont été conservés au laboratoire dans des chaudières, au sein desquelles les contaminants organiques de type HAP sont distribués de façon très hétérogène. Afin de diminuer les incertitudes relatives à l'échantillonnage, les recherches ont été réalisées sur les particules de moins de 2 mm de diamètre (la partie qui est le plus concentré en HAP).

Les essais ont été réalisés en laboratoire sur 400 g de sol (ou déchet d'aluminerie) dans une cellule de flottation (Denver), d'un volume de 4 L en présence de 0.8 g de surfactant CAS (Chemron Co., Ohio, États-Unis), sous des séquences d'agitation de 15 min à 1800 tours/min, et de flottation de 10 min à un débit d'injection d'air de 1 L/min. La mousse retirée a été séchée à 55°C.

Préparation de la solution de concentré de mousse

Des échantillons de concentré de mousse (20 g - 40 g) ont été placés dans des erlenmeyers de 500 mL en présence d'eau (300 mL). Les solutions ont été agitées pendant 24 h à l'aide

d'agitateur à 250 tours/min, à température ambiante. Par la suite, la solution a été diluée à 2 L avant l'électro-oxydation.

1.5.4 Méthodes analytiques

1.5.4.1 Mesures de paramètres opératoires

Un pH-mètre (Fisher Acumet, modèle 915) équipé d'une électrode Cole-Palmer à double jonction (référence Ag/AgCl) pour la mesure du pH et d'une électrode à bande de platine pour le POR a été utilisé lors de cette étude. Un conductimètre (Oakton, modèle 510) a également été utilisé afin de déterminer la conductivité électrique initiale et finale de l'effluent. La température de la solution a été surveillée à l'aide d'un thermomètre.

1.5.4.2 Mesures des HAP

L'analyse des HAP a été réalisée à l'aide d'un appareil GC-MS (Perkin Elmer, modèle Clarus 500) après une extraction sur phase solide pour les échantillons liquides et une extraction de type Soxhlet pour les échantillons solides.

Après l'étape d'extraction, les concentrations de HAP ont été mesurées à partir d'une technique développée à l'INRS-ETE et permettant d'évaluer simultanément la concentration de 24 composés. Au nombre de ces vingt quatre composés, se trouve quatre étalons de recouvrement et deux étalons volumétriques. Le Tableau 1.8 présente l'ensemble des composés suivis et contrôlés au sein de la méthode d'analyse.

Tableau 1.8 HAP suivis et contrôlés au sein de la méthode d'analyse

HAP	Nature	Contrôle analyses	LD (mg L ⁻¹)
Naphtalène D-8	Étalon Volumétrique	-	-
Naphtalène	HAP	+	0.04
Méthyle-2-naphtalène	HAP	+	0.04
Acénaphthylène	HAP	+	0.07
Acénaphthène D-10	Étalon Recouvrement	-	-
Acénaphthène	HAP	+	0.10
Fluorène	HAP	+	0.07
Phénanthrène D-10	Étalon Volumétrique	-	-
Phénanthrène	HAP	+	0.04
Anthracène D-10	Étalon Recouvrement	-	-
Anthracène	HAP	+	0.05
Fluoranthène	HAP	+	0.26
Pyrène D-10	Étalon Recouvrement	-	-
Pyrène	HAP	+	0.25
Benzo (a) Anthracène	HAP	+	0.45
Chrysène D-12	Étalon Recouvrement	-	-
Chrysène	HAP	+	0.31
Benzo(b)Fluoranthène	HAP	+	0.26
Benzo(j)Fluoranthène	HAP	-	0.26
Benzo(k)Fluoranthène	HAP	+	0.26
Benzo(a)pyrène	HAP	+	0.63
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	HAP	+	0.35
Dibenzo(a,h)anthracène	HAP	+	0.38
Benzo(g,h,i)pérylène	HAP	+	0.26

LD : Limite de détection

Extraction Soxhlet

Selon le mode opératoire développé par CEAEQ (MDDEP, 2001) l'échantillon de sol, de déchet d'aluminerie ou de concentré de mousse (~ 5-10 g), séché avec une quantité identique de MgSO₄ (EMD™) a été placé au sein de la cartouche d'extraction adaptée au système d'extraction en place au laboratoire. Par reflux, maintenu à 60°C durant 24 h, les HAP ont été solubilisés au sein d'un volume total d'environ 350 mL de dichlorométhane (EMD™). Les extraits, ainsi recueillis,

ont été filtrés sur MgSO_4 afin d'éliminer toute trace d'humidité, puis concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les échantillons obtenus ont été stockés à 4°C à l'abri de la lumière. Pour chaque extraction, un étalon de recouvrement (Pyrène D-10 obtenus chez Supelco) a également été introduit afin d'évaluer le rendement.

Extraction sur phase solide

L'analyse des HAP dans la solution de créosote a été entamée selon le protocole développé par le Centre d'expertise en Analyse Environnemental du Québec (CEAEQ) et MDDEP (MDDEP, 2006). Quelque soit la nature du support employé, il est nécessaire de le conditionner afin de l'activer en faisant percoler un volume de solvant ou de plusieurs solvants adéquats (10 mL de dichlorométhane et 10 mL de méthanol). Par ailleurs, la phase solide doit être imprégnée pendant quelques minutes (3 min environ) avant de commencer la percolation du solvant. L'échantillon (1 L) a été mis en contact avec 5 mL de méthanol et une quantité exacte de la solution externe (5 µg de la solution B*) pour évaluer l'efficacité de l'extraction. La solution B* comprend les composés suivants : Acénaphène D10, Anthracène D10, Pyrène D10 et Chrysène D12. Une fois le conditionnement terminé, l'échantillon a été transféré dans une cartouche de filtration (ECUNIPAH/DRO, Enviro-clean, Chromatographic specialties inc.) où il était entièrement filtré goutte à goutte. Par la suite, un solvant d'élution (le dichlorométhane) a été immédiatement introduit dans la cartouche et la phase solide a été mise en contact avec ce solvant pendant 3 min. L'étape d'élution peut éventuellement être répétée plusieurs fois afin d'obtenir un rendement de récupération satisfaisant des solutés. Les solutions éluées sont transférées sur un filtre contenant MgSO_4 , puis évaporées sous pression dans un flacon rond prévu à cet effet dans l'optique d'éliminer toutes traces d'eau. Les composés sont récupérés à l'aide du dichlorométhane. Un

volume exact de 5 mL de cette solution était ensuite transféré dans un flacon à l'abri de la lumière et stocké à une température de 4°C. La Figure 1.14 présente une vue schématique des différentes étapes d'extraction des HAP en solution aqueuse.

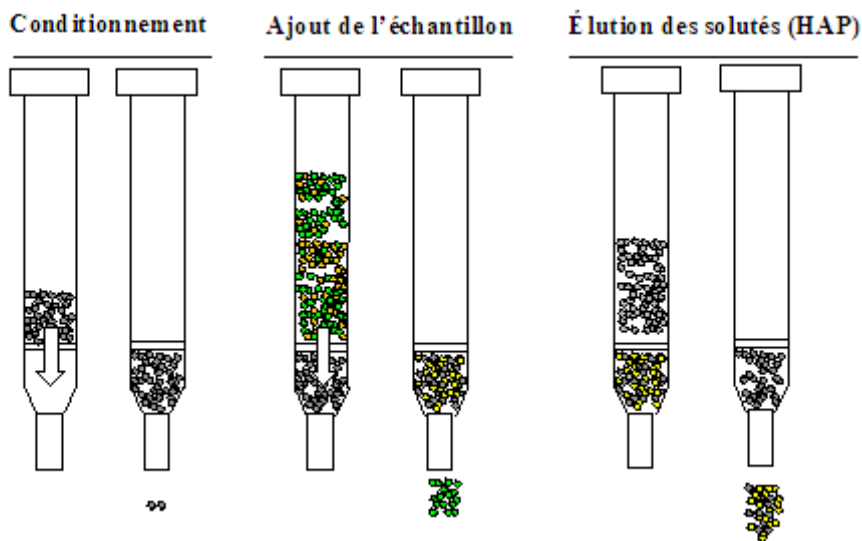


Figure 1.14 Étapes d'extraction des HAP de la solution aqueuse

1.5.4.3 Mesures de paramètres liés à la matière organique

L'analyse de la demande chimique en oxygène a été effectuée selon une méthode standard (Méthode d'analyse – MA. 315-DCO 1.0) (CEAEQ, 2003), alors que la mesure du carbone organique total (COT) a été effectuée grâce à un appareil TOC-5000A Shimadzu (Corporation Shimadzu, Japon). Les analyses de la demande biologique en oxygène (DBO₅) et de la concentration en huiles et graisse (H&G) totales ont été effectuées en triplicata par le laboratoire Bodycote (Québec, QC, Canada), lequel est accrédité par le MDDEP du Québec (méthodes standards : QC004-92, QC061-97 et QC083-97).

Parallèlement, des mesures de concentrations de polluants organiques tels que les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) (QC073-02) (USEPA, 1986c), les HAP (QC058-97) (USEPA, 1986b), les phénols (MENV92.01/414) (USEPA, 1986d), les composés phénoliques chlorés (CPC), les composés phénoliques non chlorés (CPNC) (QC071-97) (USEPA, 1986a) et les hydrocarbures pétroliers (C₁₀-C₅₀) ont été effectuées par un laboratoire (Bodycote) accrédité par le MDDEP du Québec. Les méthodes utilisées pour le dosage de ces polluants reposent sur l'extraction des composés à l'aide d'un solvant organique spécifique, suivi de l'analyse du concentrat obtenu par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

1.5.4.4 Mesures de toxicité

Des tests de toxicité de l'effluent traité versus l'effluent non traité ont été réalisés par le laboratoire (Bodycote). Une série d'essais de létalité aiguë sur *Daphnia magna* (Environnement Canada, 2000) a été effectuée. Ces essais consistent à déterminer la concentration létale à 50% (CL₅₀) d'un échantillon ou d'un produit, après une exposition de 48 h, du crustacé (*Daphnia magna*) en conditions contrôlées. Une série de dilutions de l'échantillon a été effectuée (au moins 5 concentrations et 1 contrôle).

Une deuxième série d'essais de toxicité sur une bactérie luminescente a parallèlement été effectuée. Ces essais consistaient à déterminer la concentration d'inhibition de bioluminescence à 50% (CI₅₀) d'un échantillon ou d'un produit après une exposition de 5, 15 ou 30 min, de la bactérie luminescente (*Vibrio fischeri*) en conditions contrôlées. Une série de dilutions de l'échantillon a été effectuée (au moins 6 concentrations et 1 contrôle).

1.6 Discussion et intégration des résultats

1.6.1 Dégradation électrochimique des HAP présents dans la solution de créosote lors de l'utilisation d'une anode déployée de titane recouverte d'oxyde de ruthénium

Les premiers travaux ont consisté à tester l'efficacité de l'électro-oxydation à dégrader des HAP présents dans une solution synthétique de créosote. La solution de créosote était constituée de 50% (v v⁻¹) de pétrole et de 50% (v v⁻¹) de créosote pure. La mise en solution des HAP de la solution commerciale a été effectuée par l'ajout du surfactant CAS (surfactant zwitterionique). Une cellule électrolytique comprenant des électrodes insolubles (forte tension d'oxygène) a été utilisée pour le traitement de la solution synthétique de créosote.

La cellule parallélépipédique en acrylique d'une capacité de 2 L était constituée d'une série d'électrodes rectangulaires (cinq anodes et cinq cathodes) placées en positions stables et verticales et individuellement connectées au générateur de courant. Les électrodes ont été disposées en parallèle de telle sorte qu'une anode soit immédiatement suivie d'une cathode avec une distance inter-électrode de 0.5 cm. Les anodes se présentent sous forme de métal déployé de titane (Ti) recouvert d'oxyde de ruthénium (RuO₂), ayant chacune 65 cm² d'aire de maille et 45 cm² d'aire de surface vide entre les mailles. Les électrodes cathodiques sont des plaques d'acier inoxydables ayant chacune une surface géométrique plane de 110 cm² (10 cm x 11 cm). Le volume utile de la cellule est de 1.5 L. Les essais ont été effectués en mode cuvée. La solution synthétique de créosote a été traitée selon diverses conditions (intensité de courant, temps de rétention, pH, concentration en électrolyte, conductivité, température, etc.) afin de déterminer les conditions optimales qui minimiseraient la consommation énergétique tout en améliorant l'efficacité de dégradation des HAP. L'efficacité du système électrolytique a été évaluée en mesurant les concentrations résiduelles de 16 HAP constitués de 2 à 6 noyaux aromatiques et

contenant des concentrations initiales variant entre 130 et 550 mg L⁻¹ de HAP. De même, quelques paramètres liés à la matière organique (DCO, H&G et C₁₀-C₅₀) ont été mesurés avant et après le traitement.

Les résultats ont montré que l'application du procédé d'électro-oxydation sur des solutions synthétiques de créosote permet d'atteindre des taux de dégradation globale de plus de 80% des HAP. En outre, des rendements d'élimination d'hydrocarbures aliphatiques de 84% et d'huiles et graisses (H&G) de 65% ont également été obtenus. Un abattement de 62% de la DCO a été également enregistré.

Des tests d'estimation de la toxicité de l'effluent (avant et après traitement) basé sur la létalité aiguë du crustacé *Daphnia magna* et sur la bactérie luminescente *Vibrio fischeri* ont été effectués. Des unités de toxicité (UT) relativement élevées envers le crustacé *Daphnia magna* et envers la bactérie luminescente *Vibrio fischeri* de 4 762 et 1 000 UT ont été respectivement mesurées dans l'effluent de créosote non traité. Suite au traitement d'électro-oxydation, des unités de toxicité de 453 et 200 UT ont été respectivement mesurées dans l'effluent traité, soit un taux de 91% de réduction de toxicité envers le crustacé *Daphnia magna* et de 80% envers bactérie luminescente *Vibrio fischeri* ;

Le coût total du traitement optimal de la solution synthétique de créosote (incluant seulement les coûts d'énergie et de réactifs) se situait entre 1.32 et 2.43 \$CAN m⁻³.

1.6.2 Oxydation électrolytique des HAP de la solution de créosote par utilisation de l'anode déployée de titane recouverte d'oxyde d'iridium et d'oxyde d'étain

Suite aux résultats forts intéressants enregistrés par l'électro-oxydation des HAP avec la cellule électrolytique de forme parallélépipédique, il était prévu d'optimiser le traitement avec d'autres types de cellules fonctionnant en circuit fermé.

Contrairement à la cellule parallélépipédique qui a été testée en mode statique (cuve agitée), les cellules cylindriques ont été opérées en mode dynamique où l'agitation était contrôlée et assurée par une pompe centrifuge permettant la recirculation de l'effluent en circuit fermé. De l'air a également été injecté dans la boucle de recirculation afin de saturer l'effluent en oxygène à traiter. Une telle injection peut favoriser la formation d'espèces radicalaires ($\text{OH}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$) ou d'oxydants chimiques (H_2O_2 ou O_3) très efficaces pour l'oxydation des polluants organiques. Une sonde à oxygène connectée à un oxymètre et installée dans le circuit hydraulique permettait de suivre la concentration en oxygène dissous au cours de l'électrolyse. L'excès d'oxygène était rejeté à l'extérieur du système grâce à un évent. Un manomètre précédé d'un robinet à pointeau permettait de mesurer et contrôler la pression hydrostatique à l'intérieur de la cellule électrolytique.

Lors des essais, deux types de cellules cylindriques (cellule à électrodes concentriques et cellule à électrodes circulaires) et deux types d'électrodes anodiques (Ti/IrO_2 et Ti/SnO_2) ont été testées. Les électrodes cathodiques étaient constituées de titane (Ti). Le meilleur rendement a été obtenu en utilisant les anodes en Ti/IrO_2 sous forme circulaire. Les résultats enregistrés indiquent des taux de dégradation allant jusqu'à 87% avec un coût de traitement se situant entre 0.33 et 1.14 \$CAN m^{-3} .

Ce type de cellule en mode circuit fermé (cellule cylindrique contenant des anodes en Ti/IrO₂ sous forme circulaire) a été optimisé pour certains paramètres (densité de courant, temps de réaction, débit de recirculation, injection d'oxygène).

Finalement, une étude technico-économique a été réalisée afin d'estimer les coûts d'exploitation d'une unité de traitement par électro-oxydation. Les divers essais ont montré que la densité de courant et le temps d'imposition sont des paramètres importants pour la dégradation des HAP, alors que le taux de recirculation du liquide et l'injection d'air n'affectent que très peu la cinétique d'oxydation de ceux-ci. Les conditions optimales de dégradation des HAP ont été établies avec une densité de courant de 15 mA cm⁻², un temps de réaction de 90 min, un taux de recirculation de 3.6 L min⁻¹ et sans apport extérieur d'air. Ces conditions permettaient d'obtenir des taux d'abattement individuel pour chacun des HAP de l'ordre de 79% à 85%. Lors des essais en mode cuvette, la décomposition des HAP suivait une cinétique de réaction d'ordre un avec un taux (k) de 0.015 min⁻¹. La consommation d'énergie était équivalente à 7.5 kWh m⁻³.

À l'issue de ces tests réalisés en circuit fermé, il était prévu d'effectuer des essais en mode continu afin d'établir la performance du procédé pour ce mode opératoire. Les résultats montrent que des rendements d'élimination des HAP supérieurs à 80% pouvaient être maintenus pendant plus de 18 h.

1.6.3 Comparaison entre le procédé Fenton et le procédé d'oxydation électrochimique pour élimination des HAP dans une solution de surfactant amphotérique

Afin de comparer les performances du traitement électrochimique à celles d'un traitement conventionnel, des essais d'oxydation chimique ont aussi été effectués. Cette section a permis d'évaluer l'efficacité du réactif de Fenton (combinaison des réactifs H_2O_2 et Fe^{2+}) à traiter les HAP. Les premiers essais ont consisté à évaluer le potentiel de dégradation par le réactif de Fenton des HAP de solutions synthétiques de créosote (solution modèle) riche en HAP (300 à 400 mg L^{-1}). Lors de ces essais, différents ratio molaires $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ variant entre 2 et 10 ont été évalués et ce à différent pH (2.0 à 10.0) pendant un temps de traitement de 30 min. Au total, 16 molécules de HAP ont été mesurées avant et après traitement. L'application du réactif de Fenton sur ces solutions synthétiques de créosote a permis d'atteindre des taux d'abattement global des HAP allant jusqu'à 48%. Les meilleurs taux de dégradation ont été enregistrés avec le NAP (75.4%), l'acénaphthylène (59.5%) et l'acénaphène (57.9%) pour un ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 10 et un pH de 4.0. Les coûts du traitement optimal de la solution synthétique de créosote (incluant uniquement les coûts des réactifs) se situaient entre 0.96 et 1.28 \$CAN m^{-3} .

À la suite des résultats intéressants lors de la comparaison entre l'oxydation électrochimique et l'oxydation chimique pour dégrader les HAP, une recherche des sous-produits lors de l'oxydation électrochimique a été réalisée. L'analyse des chromatogrammes et à l'aide de NIST a permis d'identifier les sous-produits de dégradation. Le NAP était principalement transformé par effet direct de l'électrolyse, notamment par les radicaux libres. Le naphthalenedione et naphtoquinone sont successivement formés. Le naphtoquinone peut subir une transformation subséquente afin d'obtenir une ouverture de cycle aromatique. Par comparaison, le PYR est principalement transformé en chloropyrène, suivi de la ré-aromatisation et de la formation du

benzo(c)cinnolin, 2-chloro. Le benzo(c)cinnolin, 2-chloro peut par la suite être oxydé pour former le sulfonyl-bis (2-nitriloxidophenyl). La dégradation par voie électrolytique de NAP et PYR suivait une réaction cinétique du premier ordre avec des constantes cinétiques (k) de 0.015 min et 0.011 min⁻¹, respectivement.

1.6.4 Traitement combiné des déchets dangereux contaminés en HAP par flottation avec surfactant suivie d'une dégradation électrochimique

À la suite des résultats forts intéressants enregistrés lors de l'application de l'électro-oxydation pour dégrader les HAP présents dans une solution synthétique de créosote, un procédé complet a été développé afin de procéder à la décontamination de déchets industriels pollués par ces hydrocarbures rémanents. Ce procédé mettait en synergie une technique d'extraction/solubilisation des polluants et la technique d'électro-oxydation des HAP développée dans le présent projet afin de traiter des matrices contaminées de sols et de déchets d'aluminerie. Ce procédé consistait premièrement à extraire les HAP à l'aide d'agent tensioactif (surfactant CAS, 0.20% (p p⁻¹)) et était effectué dans une cellule de flottation contenant 400 g de déchets pollués en présence de 4.0 L d'eau (9.1% (p p⁻¹) de densité de pulpe) et d'une injection d'air de 0.2 vvm. Le traitement par flottation permettait de recueillir un concentré de mousse (18 à 25 g) fortement chargé en HAP. Une suspension de 1.0 à 2.0 g L⁻¹ était préparée à partir de ce concentré de mousse et transférée par la suite dans une cellule d'électro-oxydation afin de dégrader les HAP recueillis. Les concentrations initiales en HAP mesurées dans ces concentrés de mousse se situaient entre 11 g L⁻¹ et 30 g L⁻¹. Le traitement par voie électrolytique de cette suspension de concentré de mousse a été effectué à l'aide d'une cellule parallélépipédique (décrite précédemment) comprenant des électrodes catalytiques de Ti/IrO₂ (anode) et d'acier inoxydable

(cathode). Des densités de courant variant entre 4.6 et 18.5 mA cm⁻² ont été évaluées en l'absence et en présence d'électrolyte Na₂SO₄ (0.1 à 0.5 g L⁻¹). L'efficacité de ce procédé d'extraction et de dégradation successive des HAP a été testée sur des déchets d'aluminerie provenant d'une usine de production d'aluminium située au Québec. Il a également été testé sur trois types de sols provenant de différents sites contaminés de la province de Québec. L'application de ce procédé sur les déchets d'aluminerie a permis d'extraire 42% de HAP des déchets solides et a été suivie de la dégradation de ceux-ci par voie électrolytique avec des taux de destruction se situant entre 21 et 55%. En comparaison, l'application du procédé sur les déchets de sols a permis d'enregistrer un taux d'extraction compris entre 44 et 60%. Le traitement subséquent par électro-oxydation des concentrés de mousse de sols a permis d'obtenir des taux de dégradation se situant entre 44 et 54%. Finalement, les coûts totaux (incluant coût en énergie et en électrolyte) enregistrés dans les meilleures conditions de traitement électrolytique ($i = 9 \text{ mA cm}^{-2}$; $C_{\text{élect}} = 0.25 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$; $ST = 2.0 \text{ g L}^{-1}$) se situaient entre 99 et 188 \$CAN tm⁻¹ de résidus traités, comparativement à des coûts de 300 à 600 \$ tm⁻¹ habituellement requis pour la gestion de ce type de résidus par disposition dans des sites d'enfouissement spécialisés.

1.7 Résumés des articles

1.7.1 Dégradation électrochimique des HAP dans la solution de créosote en utilisant l'anode déployée de titane recouverte d'oxyde de ruthénium

Dans cet article, l'électrode de titane (Ti) recouverte d'oxyde de ruthénium (RuO_2) a été utilisée pour procéder à l'oxydation anodique des HAP contenus dans la solution de créosote. La solution synthétique de créosote était préparée à l'aide d'un surfactant amphotère de cocamidopropylhydroxysultaine (CAS). L'électrolyse a été effectuée en utilisant une cellule parallélépipédique d'une capacité de 1.5 L constituée d'une série d'électrodes rectangulaires soit cinq anodes (Ti/RuO_2) et cinq cathodes (Inox) placées en position stables et verticales. Les conditions optimales ont été évaluées en mesurant l'influence du pH initial, de la température, du temps de rétention, de l'intensité du courant, de la concentration initiale de l'électrolyte et de la concentration initiale en HAP. Les résultats expérimentaux ont montré qu'une intensité de 9.23 mA cm^{-2} appliquée pendant 90 min permettait de diminuer de 80 à 82% les concentrations totales en HAP. L'ajout de Na_2SO_4 dans la solution n'a pas amélioré l'efficacité d'enlèvement en HAP mais l'addition de 500 mg L^{-1} de Na_2SO_4 a réduit la consommation d'énergie et le coût de traitement. D'autre part, la réduction des HAP n'était pas influencée par la concentration initiale de ceux-ci pour la gamme testée (270 à $540 \text{ mg HAP L}^{-1}$). Un milieu alcalin ne favorisait pas non plus l'oxydation des HAP, alors que les meilleures réductions des HAP étaient obtenues sans ajustement du pH (pH original autour de 6.0). De plus, en conditions optimales, le taux d'élimination des hydrocarbures pétroliers ($\text{C}_{10}\text{-C}_{50}$) se situait autour de 84% et des rendements d'enlèvement de la DCO de 62% et des huiles et graisses (H&G) de plus de 65% ont également été obtenus. La toxicité a été évaluée sur la mesure de la létalité aiguë du crustacé *Daphnia*

magna et sur la bactérie luminescente *Vibrio fischeri*. Une réduction de la toxicité de 91% sur le crustacé *Daphnia magna* et de 80% sur la bactérie *Vibrio fischeri* a aussi été enregistrée.

1.7.2 Oxydation électrolytique des HAP dans la solution de créosote en utilisant l'anode déployée de titane recouverte d'oxyde d'iridium et d'oxyde d'étain

Cet article traitait du traitement de la solution synthétique de créosote contenant des HAP par l'utilisation d'anodes en Ti/SnO₂ et Ti/IrO₂ déployées sous forme circulaire ou concentrique. La solubilisation des HAP de la solution de créosote était réalisée par ajout d'un surfactant amphothère (CAS). Les autres paramètres d'opération optimisés étaient la densité de courant, le temps de réaction, le débit de recirculation et le débit d'injection de l'oxygène. La première série d'essais en mode de circuit fermé a montré que l'anode circulaire de Ti/SnO₂ était plus efficace que l'anode circulaire ou/et concentrique de Ti/IrO₂. La densité de courant et le temps de rétention ont joué un rôle important dans la dégradation des HAP, alors que le débit de recirculation et le débit d'injection de l'oxygène n'ont eu qu'une influence légère. Les meilleurs rendements de dégradation des HAP (80-84%) ont été obtenus lorsque la densité de courant était de 15 mA cm⁻² pendant une période de 90 min de traitement pour un débit de recirculation de 3.6 L min⁻¹ sans injection d'oxygène dans le système. De plus, les essais en circuit fermé ont montré que la décomposition de HAP suit une réaction de premier ordre avec une constante (*k*) de 0.0015 min⁻¹. La consommation d'énergie était de 7.5 kWh m⁻³. Les essais effectués en mode continu ont permis d'enregistrer un taux d'enlèvement de 80% pour une période de 18 h de traitement. Par la suite, l'efficacité a diminué en raison de la formation de composés organiques à la surface des électrodes.

1.7.3 Comparaison entre le procédé Fenton et le procédé d'oxydation électrochimique pour élimination des HAP dans une solution de surfactant amphotérique

La décomposition d'HAP dans une solution synthétique de créosote et présentes dans des matrices contenant respectivement du NAP et du PYR a été étudiée en présence d'une solution de surfactant amphotérique (Cocoamidopropyl hydroxysulfate, CAS). Un traitement d'oxydation électrochimique a été comparé au traitement d'oxydation avancée utilisant le réactif de Fenton. Le traitement électrochimique a été effectué grâce à une cellule parallélépipédique de 1.5 L de capacité comprenant cinq électrodes anodiques de Ti/RuO₂ et cinq électrodes cathodiques en acier inoxydables (SS), lesquelles étaient disposées de telle sorte qu'une anode était immédiatement suivie d'une cathode. Le procédé de Fenton était appliqué dans des fioles Erlenmeyers en verre de 500 mL de capacité dans lesquels des réactifs (H₂O₂ et Fe²⁺) ont été ajoutés. L'application du traitement d'oxydation électrochimique permettait de réduire jusqu'à 82% la concentration totale en HAP en imposant une densité de courant de 9.23 mA cm⁻² et un pH de 4.0 ou 7.0 pendant une période de temps de 90 min. Par comparaison, les meilleurs résultats (46% d'enlèvement des HAP) en appliquant le procédé Fenton ont été obtenus en imposant un ratio molaire H₂O₂/Fe²⁺ de 11 (avec 1.7 mol Fe²⁺ L⁻¹) et un pH autour de 4.0. Les taux de dégradation par voie électrolytique de NAP et PYR en solutions synthétiques individuellement préparées étaient quasiment similaires à ceux enregistrés lors du traitement de la solution de créosote, alors que 46% d'abattement de DCO était obtenu en traitant soit la solution de NAP ou de PYR.

La dégradation par voie électrolytique de NAP et PYR suivait une réaction cinétique du premier ordre avec des constantes cinétiques (k) de 0.015 min⁻¹ et 0.011 min⁻¹, respectivement. L'analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a permis d'identifier les sous-

produits de dégradation. Le NAP était principalement transformé par effet direct de l'électrolyse, notamment par les radicaux libres. Le naphthalenedione et naphtoquinone sont successivement formés. Le naphtoquinone peut davantage subir une transformation successive afin d'obtenir une ouverture de cycle aromatique. Par comparaison, le PYR est principalement transformé en chloropyrene suivi de la ré-aromatisation et de la formation du benzo(c)cinnolin, 2-chloro. Le benzo(c)cinnolin, 2-chloro peut par la suite être oxydé pour former le sulfonyl-bis (2-nitriloxidophenyl).

1.7.4 Traitement combiné des déchets dangereux contaminé en HAP par flottation avec surfactant suivie d'une dégradation électrochimique

L'objectif de cet article était d'évaluer la décontamination de déchets contenant des HAP (déchets d'aluminerie et de sols) en utilisant un procédé combiné comprenant l'enlèvement des HAP par flottation avec un surfactant et le traitement des mousses produites par voie électrochimique. La première partie du traitement consistait à extraire les HAP à l'aide d'un surfactant amphotère (CAS, 0.2 % (p p⁻¹)) dans une cellule de flottation du type Denver contenant 9.1% (p p⁻¹) de densité de pulpe. Ce traitement par flottation permet de recueillir des concentrés chargés en HAP. Une suspension de 1.0 à 2.0% ST de ces concentrés a été préparée et transférée dans une cellule parallélépipédique électrolytique (19 cm de haut, 12 cm de long et 12 cm de large). La cellule électrochimique était constituée d'une série d'électrodes rectangulaires (cinq anodes en Ti/RuO₂ et cinq cathodes en acier inoxydable 316) placées en position stables et verticales et individuellement connectées au générateur de courant. Des intensités de courant variant entre 4.6 et 18.5 mA cm⁻² ont été testées en l'absence et en présence d'électrolyte Na₂SO₄ (0.1 à 0.5 g L⁻¹). Les meilleurs résultats ont été obtenus en imposant une

densité de courant à 9.2 mA cm^{-2} pendant une période de 90 min pour une densité de pulpe de 2.0% contenant 0.25 g L^{-1} de Na_2SO_4 . L'application de ce procédé sur les déchets d'aluminerie (concentration initiale de $3\,424 \text{ mg kg}^{-1}$ en HAP) a permis l'extraction par flottation de 42% des HAP suivie de la dégradation à 50% de ceux-ci par oxydation électrochimique. En comparaison, l'application du procédé sur les déchets de sols (concentration initiale de $1\,758$ à $4\,160 \text{ mg kg}^{-1}$ en HAP) a permis d'enregistrer un taux d'extraction compris entre 44 et 60%. La dégradation subséquente par électro-oxydation des concentrés de mousse de sols a permis d'obtenir des taux d'abattement en HAP se situant entre 21 et 55%. Finalement, les coûts totaux (incluant les coûts en énergie et en électrolyte) enregistrés pour les conditions optimisées se situaient entre 99 et $188 \text{ \$CAN tm}^{-1}$ de résidus traités, comparativement à des coûts de 300 à $600 \text{ \$ tm}^{-1}$ habituellement requis pour la gestion de ce type de résidus par enfouissement dans des sites spécialisés.

1.8 Conclusions et recommandations

Ce travail est une contribution à l'élaboration d'un procédé de décontamination de déchets combinant une technique d'extraction/solubilisation des HAP en présence d'agent tensioactif suivie de la dégradation de ces composés rémanents par voie électrolytique. Cette étude a permis d'obtenir quelques résultats que nous rappelons succinctement.

Trois types cellules électrolytiques comprenant des électrodes catalytiques (Ti/SnO_2 , Ti/IrO_2 ou Ti/RuO_2) en métal déployé ont été conçus : la cellule parallélépipédique constituée d'électrodes rectangulaires (C1), la cellule comprenant des électrodes concentrique (C2) et la cellule (C3) constituée d'électrodes circulaires. Ces cellules électrochimiques ont été par la suite testées en

terme de leur capacité de dégradation des HAP présents dans une solution créosotée (utilisée ici comme solution modèle) fortement chargée en hydrocarbures rémanents (16 HAP de noyaux aromatique variant entre 2 et 6 ont été identifiés).

Les meilleurs résultats en terme de coût-efficacité (82-84% d'élimination des HAP) ont été obtenus à l'aide de la cellule C3 constituée d'électrodes circulaires (anode : Ti/SnO_2 ; cathode Ti) opérée à une densité de courant de 15 mA cm^{-2} pendant un temps de traitement de 90 min en présence de $0.5 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$ (utilisé comme électrolyte support). Les coûts de traitement (incluant uniquement les coûts en énergie et de réactifs) se situent entre 0.40 et $0.60 \text{ \$ m}^{-3}$.

En revanche, pour la suite de nos investigations visant à identifier les sous-produits de dégradation, nous avons utilisé l'unité expérimentale C1, plus rustique et simple ne nécessitant pas de recirculation de la solution à traiter (fonctionnement de la cellule en mode statique), contrairement à la cellule C2 fonctionnant en mode dynamique où l'agitation était contrôlée et assurée par une pompe centrifuge permettant la recirculation de l'effluent en circuit fermé. L'application du procédé électrolytique permet de dégrader les grosses molécules de HAP (non biodégradables) en petites molécules non toxiques et/ou moins toxiques, et encore, d'oxyder complètement ces composés organiques en dioxyde de carbone. Par exemple, lors de l'oxydation d'une solution NAP, ce composé est transformé en naphthalenedione, suivi du naphotoquinone avec la possibilité d'ouverture du cycle aromatique par oxydation subséquente par les radicaux libres générés sur l'électrode anodique.

La comparaison entre le procédé d'oxydation de Fenton et le procédé d'électro oxydation lors du traitement de la solution de créosote indique un net avantage du procédé électrochimique pour la dégradation des HAP. L'application du procédé Fenton opéré avec un excès de peroxyde d'hydrogène (ratio molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ se situant entre 2 et 11) dans la solution de créosote

permettait d'obtenir des taux d'enlèvement de HAP compris entre 10 et 49%. Par comparaison, l'application du procédé d'oxydation électrochimique utilisant la cellule C1 permettait d'enregistrer des taux de dégradation de HAP se situant entre 73 et 84%.

À la suite des résultats forts intéressants enregistrés lors de l'application de l'électro-oxydation pour la dégradation des HAP présents dans une solution synthétique de créosote, un procédé complet combinant la technique d'extraction/solubilisation et d'oxydation électrochimique a été développé pour la décontamination de déchets industriels pollués par ces hydrocarbures rémanents. Des échantillons de sols et déchets d'aluminerie contaminés par des HAP ont été soumis au procédé complet. Par exemple, des taux de 44 à 60% d'extraction de HAP de sols contaminés ont été enregistrés (teneur initial en HAP de 1758 à 4160 mg HAP kg⁻¹) et 21 à 55% de ces HAP ont été par la suite dégradés par voie électrolytique.

Finalement, les coûts totaux (incluant coût d'énergie et d'électrolyte) enregistrés dans les meilleures conditions de traitement électrolytique ($i = 9 \text{ mA cm}^{-2}$; $C_{\text{élect}} = 0.25 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$; $ST = 2.0 \text{ g L}^{-1}$) se situaient entre 99 et 188 \$CAN par tonne de résidus traités, comparativement à des coûts de 300 à 600 \$ t⁻¹ habituellement requis pour la gestion de ce type de résidus (résidus disposés comme matières dangereuses dans un site d'enfouissement spécialisé).

Cette étude n'est qu'une première approche. Un travail expérimental très important doit être poursuivi pour :

- Caractériser davantage les sous-produits d'oxydation lors de l'électrolyse afin de proposer de manière plus détaillée le mécanisme réactionnel d'oxydation électrochimique des HAP en présence d'une solution de surfactant amphotérique ;

- Minimiser autant que possible l'oxydation de l'agent tensioactif lors de l'électrolyse dans l'optique de réutiliser une partie de l'effluent final en tête de procédé et réduire ainsi la consommation d'agent tensioactif nécessaire à l'étape d'extraction/solubilisation des HAP ;
- Rechercher de nouveaux matériaux d'électrodes (notamment à l'anode) pour favoriser à la fois l'effet direct et indirect de l'électrolyse lors de la dégradation des HAP. En fait, l'effet direct de l'électrolyse pourrait être grandement amélioré en utilisant des électrodes dites non-actives (ex. Ti/BDD) pour lesquelles, il existe une faible énergie de liaison entre le radical hydroxyle et la surface de l'électrode, ce qui permettrait d'obtenir une oxydation plus poussée et plus rapide des HAP. Par ailleurs, une telle électrode de Ti/BDD peut permettre également d'oxyder les ions sulfate (SO_4^{2-}) en acide persulfurique ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un oxydant puissant capable d'oxyder un bon nombre de molécules réfractaires, tels que les HAP. La combinaison des deux effets permettrait d'obtenir une dégradation plus efficace et plus rapide des HAP et de diminuer ainsi le temps d'électrolyse et de réduire la consommation énergétique ;
- Enfin, tester à l'échelle pré-industrielle le procédé complet (extraction/solubilisation suivie de l'électrolyse) afin de développer son domaine d'application. Cette étude de pilotage pré-industrielle permettrait de réaliser un bilan massique et volumique du procédé complet afin d'évaluer sa performance globale et, montrer l'intérêt économique et environnemental d'un tel procédé pour la décontamination et la gestion de sols et de déchets d'aluminerie pollués par des HAP.

1.9 Bibliographie

- Bedessem, M.E., N.G. Swoboda-Colberg et P.J.S. Colberg. 1997. Naphthalene mineralization coupled to sulfate reduction in aquifer-derived enrichments. *FEMS Microbiology Letters* 152(2), 213-218.
- Bernal-Martinez, A. 2005. *Élimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation – digestion anaérobie*. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, Montpellier, France, 231 pages.
- Blais, J.F. 2006. *Assainissement des eaux usées*. Cours Eau-454, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada.
- Bongo, G. 2007. *Traitement et stabilisation de résidus d'aluminerie contaminés en ions fluorures et en HAP*. Thèse de doctorat, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 179 pages.
- Bouchard, S. 2001. *Traitement du minerai*. Les éditions Le Griffon d'argile, Québec, QC, Canada, 373 pages.
- Boyle, D., C. Wiesner et A. Richardson. 1998. Factors affecting the degradation of polyaromatic hydrocarbons in soil by white-rot fungi. *Soil Biology and Biochemistry* 30(7), 873-882.
- Brouwer, E.R., A.N.J. Hermans, H. Lingeman et U.A. Brinkman Th. 1994. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water by column liquid chromatography with fluorescence detection, using on-line micelle-mediated sample preparation. *Journal of Chromatography A* 669(1-2), 45-57.
- Canizares, P., F. Martinez, J. Garcia-Gomez, C. Saez et M.A. Rodrigo. 2002. Combined electrooxidation and assisted electrochemical coagulation of aqueous phenol wastes. *Journal of Applied Electrochemistry* 32(11), 1241-1246.
- Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38(1), 11-41.

- Chiang, L.C., J.E. Chang et C.T. Chung. 2001. Electrochemical oxidation combined with physical-chemical pretreatment processes for the treatment of refractory landfill leachate. *Environmental Engineering and Science* 18(6), 369-379.
- Chu, W. et K.H. Chan. 2003. Mechanism of surfactant aided soil washing system for hydrophobic and partial hydrophobics organics. *Science of the Total Environment* 307, 83-92.
- Coates, J.D., R.T. Anderson et D.R. Lovley. 1996. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons under sulfate-reducing conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 62(3), 1099-1101.
- Coates, J.D., J. Woodward, J. Allen, P. Philp et D.R. Lovley. 1997. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 63(9), 3589-3593.
- Coeuret, C. et A. Storck. 1993. *Élément de génie électrochimique*. Techniques et Documentation Lavoisier, Paris, France.
- Comninellis, C. 1992. Electrochemical treatment of waste water containing phenol. *Process Safety and Environmental Protection, Institution of Chemical Engineers* 70b, 219-224.
- Comninellis, C. 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* 39(11-12), 1857-1862.
- Couper, A.M., D. Pletcher et F.C. Walsh. 1990. Electrode materials for electrosynthesis. *Chemical Reviews* 90(5), 837-865.
- Danzer, J. et P. Grathwohl. 1997. Coupled transport of PAH and surfactans in naturel aquifer material. *Phys. Chem. Earth* 232, 237-243.
- Desbiens, I. 2004. *Caractérisation et distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) particulaire et dissous dans le Saguenay (Québec, Canada)*. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Rimouski, Rimouski, QC, Canada.

- Deschênes, L. 1995. *Impact de surfactants biologiques et du SDS sur la mobilisation et la biodégradation des HAP contenus dans un sol contaminé à la créosote*. Thèse de doctorat, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 184 pages.
- Dhenain, A. 2005. *Enlèvement des HAP des boues noires d'aluminerie par flottation à l'aide de surfactants*. Mémoire de maîtrise, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 99 pages.
- Duaerman, L. 1997. *Microwave-assisted pyrolysis of waste polyaromatic hydrocarbons*. U.S. Patent No. 5,698,762.
- Edwards, D.A., R.G. Luthy et Z. Liu. 1991. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environmental Science and Technology* 25(1), 127-133.
- Edwards, D.A., Z. Adeel et R.G. Lirthy. 1994. Distribution of nonionic surfactant and phenanthrene in a sediment/aqueous system. *Environmental Science and Technology* 28(8), 1550-1560.
- Environnement Canada. 1986. *Avis sur les fluorures d'origine industrielle dans l'environnement québécois*. Gouvernement du Canada, Conseil consultatif de l'environnement, Ottawa, ON, Canada.
- Environnement Canada. 1993. *Les fluorures inorganiques*. Ministre des approvisionnements et services Canada, Groupe Communication Canada Édition, Ottawa, ON, Canada.
- Gandini, D., C. Comninellis, N.B. Tahar et A. Savall. 1998. 4. Électrodépollution : Traitement électrochimique des eaux résiduelles chargées en matières organiques toxiques. *Actualité Chimique* 10, 68-73.
- Gilbert, E. 1987. Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances. *Water Research* 21(10), 1273-1278.

- Goel, R.K., J.R.V. Flora et J. Ferry. 2003. Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Water Research* 37(4), 891-901.
- Gotsi, M., N. Kalogerakis, E. Psillakis, P. Samaras et D. Mantzavinos. 2005. Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Research* 39(17), 4177-4187.
- Gouvernement du Canada. 1993. *Matieres résiduelles imprégnées de créosote*. Loi Canadienne sur la protection de l'environnement, Liste des substances d'intérêt prioritaire, Environnement Canada, Santé Canada, Ottawa, ON, Canada.
- Gouvernement du Canada. 1994. *Hydrocarbures aromatiques polycycliques*. Loi Canadienne sur la protection de l'environnement, Liste des substances d'intérêt prioritaire, Environnement Canada, Santé Canada, Ottawa, ON, Canada.
- Gramss, G., K.D. Voigt et B. Kirsche. 1999. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons with three to seven aromatic rings by higher fungi in sterile and unsterile soils. *Biodegradation* 10(1), 51-62.
- Hanna, K. 2004. *Étude de faisabilité de l'utilisation de molécules 'cage' dans la dépollution des sols: Solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines*. Thèse de doctorat, INSA, Lyon, France, 287 pages.
- Harayama, S. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbon bioremediation design. *Current Opinion in Biotechnology* 8(3), 268-273.
- Hermann, N. 1981. Synergetic effects of individual polycyclic aromatic hydrocarbons on the mutagenicity of their mixtures. *Mutation Research* 90(4), 399-409.
- Holliger, C. et A.J.B. Zehnder. 1996. Anaerobic biodegradation of hydrocarbons. *Current Opinion in Biotechnology* 7(3), 326-330.
- Jeevarajan, J.A. et L.D. Kispert. 1996. Electrochemical oxidation of carotenoids containing donor/acceptor substituents. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 411(1-2), 57-66.

- Juhasz, A.L. et R. Naidu. 2000. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation* 45(1-2), 57-88.
- Kirso, U. et N. Irha. 1998. Role of algae in fate of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 41(1), 83-89.
- Kone, M. 2003. *Développement et optimisation d'un procédé ex-situ de récupération des hydrocarbures dans des sédiments fins et contaminés*. Thèse de doctorat, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada.
- Kukor, J. et K. Nam. 2006. *Remediation of contaminants including low bioavailability hydrocarbons*. U.S. Patent No. 7,056,061 B2.
- Laughrey, Z., E. Bear, R. Jones et M.A. Tarr. 2001. Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species. *Ultrasonics Sonochemistry* 8(4), 353-357.
- Leoz-Garziandia, E. Bocquet, N. Marilere, et M. Lacroix. 2000. *Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant*. INERIS - Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air, Paris, France, 50 pages.
- Little, C., M.J. Hepher et M. El-Sharif. 2002. The sono-degradation of phenanthrene in an aqueous environment. *Ultrasonics* 40(1-8), 667-674.
- Louhichi, B., N. Bensalash et A. Gadri. 2006. Electrochemical oxidation of benzoic acid derivatives on boron doped diamond: Voltammetric study and galvanostatic electrolyses. *Chemical Engineering and Technology* 29(8), 944-950.
- Lund, H. et O. Hammerich. 2001 *Organic electrochemistry*. Marcel Dekker, Inc., NewYork, NY, 1185 pages.

- Mallakin, A., B.J. McConkey, G. Miao, B. McKibben, V. Snieckus, D.G. Dixon et B.M. Greenberg. 1999. Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: Anthracene photooxidation products. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 43(2), 204-212.
- Mann, M.J. 1999. Full-scale and pilot-scale soil washing. *Journal of Hazardous Materials* 66(1-2), 119-36.
- Milhelcic, J.R et R.G. Luthy. 1988. Microbial degradation of acenaphthene and naphthalene under denitrification conditions in soil-water systems. *Applied and Environmental Microbiology* 54(5), 1188-1198.
- Miller, R.M., G.M. Singer, J.D. Rosen et R. Bartha. 1988. Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene. *Applied and Environmental Microbiology* 54(7), 1724-1730.
- Millet, M. 1992. L'oxygène et les radicaux libres. *Bios* 23(2), 67-70.
- Ministère de l'Environnement de l'Ontario. 2004. *Soil, ground water and sediment standards for use under, part XV.1 of the Environmental Protection Act*. Gouvernement de l'Ontario, Ottawa, ON, Canada.
- Ministère développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec. 2002. *Statistiques sur les terrains contaminés*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 50 pages.
- Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs (MDDEP). 2008. *Bilan sur les terrains contaminés: Statistiques générales en décembre 2001*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 47 pages.
- Ministere de l'Écologie et du Développement Durable. 2002. *Inventaire des sites et sols pollués*. Paris, France, 10 pages.
- Moraes, P.B. et R. Bertazzoli. 2005. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. *Chemosphere* 58(1), 41-46.

- Mouton, J. 2008. *Développement d'un procédé de lavage de sol pour le traitement simultané des HAP et du plomb*. Thèse de doctorat, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 206 pages.
- Morao, A., A. Lopes, M.T.P. De Amorim et I.C. Goncalves. 2004. Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Electrochimica Acta* 49(9-10), 1587-1595.
- Muller, P. 2000. *Potential for occupational and environmental exposure to ten carcinogens in Toronto*. Toronto Public Health, Toronto, ON, Canada, 241 pages.
- Mulligan, C.N., R.N. Yong et B.F. Gibbs. 2000a. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60(1-4), 193-207.
- Mulligan, C.N., R.N. Yong et B.F. Gibbs. 2000b. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology* 60(1-4), 371-380.
- Murugananthan, M., G.B. Raju et S. Prabhakar. 2005. Removal of tannins and polyhydroxy phenols by electro-chemical techniques. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80, 1188-1197.
- Nam, K., W. Rodriguez et J.J. Kukor. 2001. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere* 45(1), 11-20.
- Nguyen, A.V., J. Ralston et H.J. Sculze. 1998. On modeling bubble particle attachment probability in flotation. *International Journal of Mineral Processing* 53, 225-249.
- Otero, T.F., H. Grande et J. Rodriguez. 1996. An electromechanical model for the electrochemical oxidation of conducting polymers. *Synthetic Metals* 76(1-3), 293-295.
- Panizza, M., M. Zolezzi et C. Nicolella. 2006. Biological and electrochemical oxydation of naphthalenesulfonates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, 225-232.
- Park, J.K., S.W. Hong et W.S. Chang. 2000. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ultrasonic irradiation. *Environmental Technology* 21(11), 1317-1323.

- Prak, D.J.L. et P.H. Pritchard. 2002. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in micellar nonionic surfactant solutions. *Water Research* 36(14), 3463-3472.
- Psillakis, E., G. Goula, N. Kalogerakis et D. Mantzavinos. 2004. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 108(1-2), 95-102.
- Psillakis, E., A. Ntelekos, D. Mantzavinos, E. Nikolopoulos et N. Kalogerakis. 2003. Solid-phase microextraction to monitor the sonochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Journal of Environmental Monitoring* 5(1), 135-140.
- Pulgarin, C., N. Adler, P. Peringer et C. Comninellis. 1994. Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Research* 28(4), 887-893.
- Rao, N.N., K.M. Somasekhar, S.N. Kaul et L. Szpyrkowicz. 2001. Electrochemical oxidation of tannery wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76(11), 1124-1131.
- Rockne, K.J. et S.E. Strand. 1998. Biodegradation of bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in anaerobic enrichments. *Environ. Sci. Technol.* 32(24), 2962-2967.
- Rockne, K.J. et S.E. Strand. 2001. Anaerobic biodegradation of naphthalene, phenanthrene, and biphenyl by a denitrifying enrichment culture. *Water Research* 35(1), 291-299.
- Romero, M.C., M.C. Cazau, S. Giorgieri et A.M. Arambarri. 1998. Phenanthrene degradation by microorganisms isolated from a contaminated stream. *Environmental Pollution* 101(3), 355-359.
- Rudenko, A.P., M.J. Zarubin, N.S. Barsheva et F. Pragst. 1983. Electrochemical oxidation of organic compounds in fluorosulfuric acid - 3. Voltammetric investigation of aromatic carboxylic acids and acylium ions. *Electrochimica Acta* 28(3), 317-323.
- Schutzendubel, A., A. Majcherczyk, C. Johannes et A. Huttermann. 1999. Degradation of fluorene, anthracene, phenanthrene, fluoranthene, and pyrene lacks connection to the production of

- extracellular enzymes by *Pleurotus ostreatus* and *Bjerkandera adusta*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 43(3), 93-100.
- Semple, K.T., R.B. Cain et S. Schmidt. 1999. Biodegradation of aromatic compounds by microalgae. *FEMS Microbiology Letters* 170(2), 291-300.
- Siméon, N. 2007. *Décontamination de sols pollués par les HAP par biodégradation en présence de substrats organiques*. Mémoire de maîtrise, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada,, 131 pages.
- Srogi, K. 2007. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters* 5, 169–195.
- Stichnothe, H., W. Calmano, E. Arevalo, A. Keller et J. Thiming. 2005. TBT-contaminated sediments. Treatment in a pilot scale. *Journal of Soils and Sediments* 5(1), 21-29.
- Szejtli, J. et E. Fenyvesi. 1995. *Method for extraction of organic pollutants from contaminated soil*. U.S. Patent No. 5,425,881.
- Szeliga, J. et A. Dipple. 1998. DNA adduct formation by polycyclic aromatic hydrocarbon dihydrodiol epoxides. *Chemical Research in Toxicology* 11(1), 1-11.
- Szpyrkowicz, L., S.N. Kaul et R.N. Neti. 2005. Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process. *Journal of Applied Electrochemistry* 35(4), 381-390.
- Taylor Jr., E., B.B. Cook et M.A. Tarr. 1999. Dissolved organic matter inhibition of sonochemical degradation of aqueous polycyclic aromatic hydrocarbons. *Ultrasonics Sonochemistry* 6(4), 175-183.
- Tiehm, A. 1994. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants. *Applied and Environmental Microbiology* 60(1), 258-263.

- Trably, E., D. Patureau et J.P. Delgenes. 2003. Enhancement of polycyclic aromatic hydrocarbons removal during anaerobic treatment of urban sludge. *Water Science and Technology* 48(4), 53-60.
- Trapido M., Y. Veressinina et R. Munter. 1995. Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions - A kinetic study. *Environmental Technology* 16(8), 729-740.
- Van Deuren J., T. Lloyd, S. Chhetry, R. Liou et J. Peck. 2002. *Remediation technologies screening matrix and reference guide*. 4th Edition. Federal Remediation Technology Roundtable, Washington, DC, États-Unis. Disponible sur le site : http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html.
- Wang, A., J. Qu, H. Liu et J. Ge. 2004. Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere* 55(9), 1189-1196.
- Wheat, P.E. et M.A. Tumeo. 1997. Ultrasound induced aqueous polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity. *Ultrasonics Sonochemistry* 4(1), 55-59.
- Yeom, I.T., M.M. Ghosh, C.D. Cox et K.G. Robinson. 1995. Micellar solubilization of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar-contaminated soils. *Environmental Science and Technology* 29(12), 3015-3021.
- Zhang, X. et L.Y. Young. 1997. Carboxylation as an initial reaction in the anaerobic metabolism of naphthalene and phenanthrene by sulfidogenic consortia. *Applied and Environmental Microbiology* 63(12), 4759-4764.
- Zheng, X.J. 2007. PAHs removal from municipal wastewater sludge using chemical, electrochemical and biological treatments. Mémoire de maîtrise, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 137 pages.
- Zhou, M.H., Q.Z. Dai, L.C. Lei et D.H. Wang. 2004. Synergetic effects for p-nitrophenol abatement using a combined activated carbon adsorption-electrooxidation process. *Journal of Zhejiang University: Science* 5(12), 1512-1516.

CHAPITRE 2

ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN CREOSOTE SOLUTION USING RUTHENIUM OXIDE ON TITANIUM EXPANDED MESH ANODE

Le Chapitre 2 est constitué de l'article suivant:

Lan-Huong Tran, Patrick Drogui, Guy Mercier and Jean-François Blais (2009) Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode. *Journal of Hazardous Materials* (in press) ([doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.012](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.012)).

2. ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN CREOSOTE SOLUTION USING RUTHENIUM OXIDE ON TITANIUM EXPANDED MESH ANODE

Abstract

In this study, expanded titanium (Ti) covered with ruthenium oxide (RuO_2) electrode was used to anodically oxidize polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in creosote solution. Synthetic creosote-oily solution (COS) was prepared with distilled water and a commercial creosote solution in the presence of an amphoteric surfactant; Cocamidopropylhydroxysultaine (CAS). Electrolysis was carried out using a parallelepipedic electrolytic 1.5-L cell containing five anodes (Ti/RuO_2) and five cathodes (stainless steel, 316L) alternated in the electrode pack. The effects of initial pH, temperature, retention time, supporting electrolyte, current density and initial PAH concentration on the process performance were examined. Experimental results revealed that a current density of 9.23 mA cm^{-2} was beneficial for PAH oxidation. The sum of PAH concentrations for 16 PAHs could be optimally diminished up to 80-82% while imposing a residence time in the electrolysis cell of 90 min. There was not a significant effect of the electrolyte (Na_2SO_4) concentration on oxidation efficiency in the investigated range of 500 to 4000 mg L^{-1} . However, an addition of $500 \text{ mg Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$ was required to reduce the energy consumption and the treatment cost. Besides, there was no effect of initial PAH concentration on oxidation efficiency in the investigated range of 270 to $540 \text{ mg PAH L}^{-1}$. Alkaline media was not favourable for PAH oxidation, whereas high performance of PAH degradation could be recorded without initial pH adjustment (original pH around 6.0). Likewise, under optimal conditions, 84%

of petroleum hydrocarbon (C₁₀-C₅₀) was removed, whereas removal yields of 69% and 62% have been measured for O&G and COD, respectively. Microtox and *Daphnia* biotests showed that electrochemical oxidation using Ti/RuO₂ could be efficiently used to reduce more than 90% of the COS toxicity.

Keywords: Creosote; Polycyclic aromatic hydrocarbon; Electro-oxidation; Electrochemical degradation; Ruthenium oxide electrode

2.1 Introduction

Creosote is commonly used as wood preservative. Creosote-treated wood is widely used for railway construction and poles for the transport of electricity and telephone lines [1-3]. One concern involved in the use of creosote is the long-term release of organic toxic compounds into the environment. In natural environment, creosoted wood is in contact with rainwater and moisture and water contained in the surrounding soil and may be responsible for severe pollution of ground water and surface water. Creosote contaminated sites have been identified in Canada, United States, Greenland, Denmark, Sweden and United Kingdom [3]. Creosote contains high quantities of PAHs. The removal of these compounds from water is a difficult task due to their low solubility and refractory character but it can be achieved through some treatment methods, such as advanced chemical oxidation [4-7], electrochemical oxidation [8-9] or biological oxidation [10-11]. In this study, an electro-oxidation process was investigated for its ability to oxidize PAHs in creosote synthetic solution using expanded titanium (Ti) covered with ruthenium oxide (RuO_2) electrode. On such a catalytic electrode, hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet$) are formed. Hydroxyl radicals are the best oxidative species and they have been shown to degrade many organic compounds including PAHs. The main objective of the present study was to examine the feasibility of electro-oxidation process in treating creosote solution and to determine the optimal operating conditions to efficiently remove PAHs. Effectiveness was measured in terms of reduction in PAHs, COD, TOC, O&G and petroleum hydrocarbons ($\text{C}_{10}\text{-C}_{50}$). Finally, the reduction in toxicity of the solution was evaluated by two biological tests (*Vibrio fischeri* and *Daphnia*).

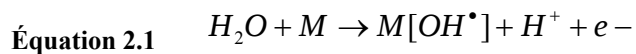
2.2 Background

Creosote is a distillate of coal tar and it is an excellent fungicide and insecticide [12-13]. Creosote can be toxic to animal, and direct contact with creosote can lead to skin irritation and disease [2,13]. The organic constituent of creosote include PAHs (up to 85%), phenolic compounds (10%) and N-, S- and O-heterocyclic aromatic compounds (5%) [1,14]. PAHs are usually classified as priority pollutants of water due to their dangerous or toxicity character for plants and animals. The United States Environmental Protection Agency (USEPA) has specified 16 main PAHs as priority pollutants because of their known toxicity, mutagenicity, and carcinogenicity to mammals and aquatic organisms [15-17]. Main compounds in the creosote used in this study were NAP (naphthalene), PHE (phenanthrene), FLU (fluorene), PYR (pyrene) and FLE (fluoranthene). The present study focuses on PAHs in creosote solution because of their potential to contaminate both surface and ground waters.

Most of these PAHs are stable and difficult to oxidize by the traditional biological methods and require chemical or physico-chemical treatments. Advanced oxidation process (AOPs) are often used for PAH degradation [4,6,18]. The aim of AOPs (including, O_3/H_2O_2 , UV/O_3 , UV/H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{2+} etc.) is to produce the hydroxyl radical in water, a very powerful oxidant capable of oxidising a wide range of organic compounds with one or many double bonds. In spite of good oxidation of refractory organic compounds, the complexity of these methods (AOPs), high chemical consumption and relatively high treatment cost constitutes major barriers in the field application [19-20].

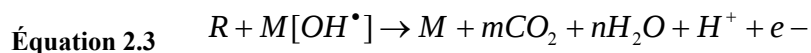
An effective oxidation can be the application of electro-oxidation technologies for PAH degradation. The electrochemical method takes advantage of coupling chemistry (*in situ* generation of oxidant) with electronic science (electron transfer). Likewise, electrochemical

treatment is generally characterized by simple equipment, easy operation, brief retention time and negligible equipment for adding chemicals [21]. The interest of using electrochemical oxidation is based on its capability of reacting on the pollutants by using both direct and indirect effect of electrical current. Direct anodic oxidation where the organics can be destroyed at the electrode surface, and indirect oxidation where a mediator (HClO , HBrO , H_2O_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, and others) is electrochemically generated to carry out the oxidation [21-22]. Two different ways can be followed in anodic oxidation: electrochemical conversion or electrochemical combustion [23]. Electrochemical conversion only transforms the non-biodegradable organic pollutants into biodegradable compounds, whereas electrochemical combustion yields water and carbon dioxide and no further treatment is then required. In this study, a particular attention is given to direct anodic oxidation. It has been admitted that the direct anodic oxidation is carried out using two steps [24-25]. The first reaction (Equation 2.1) is the anodic oxidation of water molecule leading to the formation of hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet$) adsorbed on active sites on the electrode " M ":



Subsequently, the oxidation of organics " R " is mediated by adsorbed hydroxyl radicals (Equation 2.2) and may result in fully oxidized reaction product as CO_2 (Equation 2.3).





Where "RO" represents the oxidized organic molecule, which can be further oxidized by hydroxyl radical while it is continuously produced at anode electrodes. The accumulation of OH[•] radicals favors the combustion reaction (Equation 2.3). The hydroxyl radicals are species capable of oxidizing numerous complex organics, non-chemically oxidizable or difficultly oxidizable [26]. They efficiently react with the double bonds -C=C- and attack the aromatic nucleus, which are the major component of refractory PAH. However, during direct anodic oxidation of organic pollutant, competitive reactions (parasitic reactions) can take place and limit hydroxyl radical formation, such as molecular oxygen formation (Equation 2.4):



Equation 2.4 can be minimized by using appropriate electrodes, such as over-potential electrodes. Graphite, noble metals, Pt, PbO₂, Ti/SnO₂, Ti/RuO₂, Ti/Pt and Ti/IrO₂ are commonly used as anode materials [24,27-28]. For this work, Ti/RuO₂ was selected as the anode material as a consequence of its good chemical stability and its long lifetime. Thus, the electro-oxidation method has been explored at the laboratory pilot scale, to oxidize refractory organic compounds from COS. The COS was a synthetic solution prepared from a commercial creosote solution in the presence of an amphoteric surfactant. The main objective of the present study was to examine the feasibility of electro-oxidation process in treating COS and to determine the optimal operating conditions to efficiently oxidize PAHs.

2.3 Materials and methods

2.3.1 *Creosote and PAH solubilisation*

Commercially-available creosote used in this study was provided by Stella-Jones Inc. (Montréal, QC, Canada). It was comprised of 50% (v v⁻¹) of creosote and 50% of petroleum hydrocarbons. The creosote effluent was prepared in a 100 mL glass-tank containing 10 to 50 g of oily-creosote in which 1 to 5 g of an amphoteric surfactant, CAS (Chemron, Ohio, USA) was added. Conditioning was carried out at a speed of 750 rpm for a period of time of 24 h. Mixing was achieved by a Teflon-covered stirring bar installed at the bottom of the 250 mL beaker. At the end of the conditioning stage, the suspension was transferred into a 20 L polypropylene tank containing 10 L of distilled water (final concentration = 1.0 to 5.0 g creosote L⁻¹). The resulting suspension constituted the synthetic COS, which was then subjected to settling for at least 24 h in order to separate the insoluble and suspended solids before electrochemical treatment.

2.3.2 *Electrochemical treatment of creosote solution*

Electrochemical degradation of PAHs in COS was carried out in a batch electrolytic cell made of acrylic material with a dimension of 12 cm (width) x 12 cm (length) x 19 cm (depth) (Figure 2.1). The electrode sets (anode and cathode) consisted of ten parallel pieces metal with a distance inter-electrode of 1 cm. Five anodes and five cathodes alternated in the electrode pack. The electrodes were placed in stable position and submerged in COS. The anodes are presented in the form of expanded titanium (Ti) covered with ruthenium oxide (RuO₂), each one having a solid surface area of 65 cm² and a void area of 45 cm². The cathodes are plate stainless steel (SS, 316L) and having a surface area of 110 cm² (10 cm width x 11 cm height). The electrodes were

placed 2 cm from the bottom of the cell. Mixing in the cell was achieved by a Teflon-covered stirring bar installed between the set of electrodes and the bottom of the cell. For all tests, a working volume of 1.5 L of COS was used. The anodes and cathodes were connected respectively to the positive and negative outlets of a DC power supply Xantrex XFR 40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, ON, Canada) with a maximum current rating of 70 A at an open circuit potential of 40 V. Current was held constant for each run. Between two tests, electrolytic cell (including the electrodes) were cleaned with 5% (v v⁻¹) nitric acid solution for at least 30 min and then and then rubbed with a sponge and rinsed with tap water.

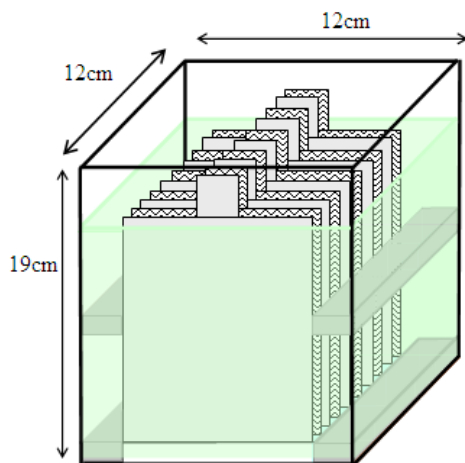


Figure 2.1 **Electrolytic cell**

The first set of electro-degradation experiments consisted to test successively different operating parameters such as, current densities (3.08 to 12.3 mA cm⁻²), retention times (20 to 180 min), initial pH (2.0 to 9.0), initial PAH concentration (240 to 540 mg L⁻¹), concentration of electrolyte (500 to 4000 mg Na₂SO₄ L⁻¹) and temperature (4 to 35°C) in view of determining the optimal

conditions (reduce cost and increase effectiveness) for treating COS. The pH was adjusted using sulphuric acid (H_2SO_4 , 5 mol L^{-1}) or sodium hydroxide (NaOH , 2 mol L^{-1}). Sodium sulphate, sodium hydroxide and sulphuric acid were analytical grade reagent and supplied by Fisher Scientific. During these assays, only the residual PAH concentrations were measured to evaluate the performance of the experimental unit in oxidizing these refractory organic compounds. Once the appropriate values of these parameters were determined, the optimal conditions were repeated in triplicate to verify the effectiveness and the reproducibility of the electro-oxidation process. In addition to residual PAHs analyzed during the second set of experiments, DOC, TOC, O&G and $\text{C}_{10}\text{-C}_{50}$ were simultaneously measured. Likewise, biotests (Microtox and *Daphnia* tests) were carried out to have information about the toxicity of the initial and treated solution under optimum experimental conditions.

2.3.3 Analytical techniques

2.3.3.1 Operating parameters

The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with Ag/AgCl reference cell. A conductivity meter (Oakton Model 510) was used to determine the ionic conductivity of the solution. The temperature of treated-solution was monitored using a thermo-meter (Cole-Parmer, model Thermo Scientific Ertco).

2.3.3.2 Extraction and analysis of PAHs

Analyses of PAHs were carried out after extraction and purification on a solid phase using polypropylene-cartridges (Enviro-Clean sorbents, United Chemical Technology Inc.). The

Enviro-Clean polypropylene-cartridge was successively conditioned by rinsing with 10 mL of dichloromethane (99.9% ACS reagent, EMD chemicals Inc., USA), 10 mL of methanol (99.8% reagent, Fisher Scientific, Canada) and 10 mL of distilled water. Subsequently, 500 mL of sample (creosote-oily solution) containing 10 mL of methanol was loaded onto the cartridge where it is entirely filtered drip. PAHs retained on the polypropylene-cartridge were then eluted with 10 mL of dichloromethane. After elution, the sample was transferred into a filter containing anhydrous MgSO_4 (EMD chemicals Inc., USA) in order to eliminate all traces of water, followed by evaporation of dichloromethane using a rotary evaporator (Büchi Rotavapor-R, Rico Instrument Co.). The extraction solution was diluted with dichloromethane, and a series of diluted solution (1 x 10 x 100) was prepared and analyzed. PAHs were quantified using a Perkin Elmer 500 gas chromatograph (GC) on a VF-5MS-FS column (0.25 mm diameter, 30 m long and 0.25 μm film thickness) coupled to a Perkin Elmer, model Clarus 500, mass spectrometer detector operated with a mass range between m/z 50 and 450. The GC column temperature was programmed as follows: it was first maintained at 80°C for 2 min, then heated at a rate of 15°C min^{-1} up to 220°C and then heated at a rate of 5°C min^{-1} up to 320°C, after which it was held at this temperature for 5 min. The injection temperature was maintained at 250°C. The carrier gas was helium and column flow was maintained at 2.0 mL min^{-1} . A PAH mixture containing 44 PAHs at a concentration of 1000 mg L^{-1} in dichloromethane-benzene (3:1) (Supelco, Canada) was used as a standard for PAHs. Likewise, Table 2.1 indicates some physicochemical properties of the PAHs analyzed.

Table 2.1 Physical and chemical properties of PAHs identified in the creosote [44]

PAHs	Parameters						
	Abbreviation	Molecular structure	Number of aromatic rings	Molecular weight (g mol ⁻¹)	Aqueous solubility (25°C, mg L ⁻¹)	Octanol/water partition coeff. (log K _{ow}), 25°C	Vapour pressure (20-25°C, mm Hg)
Naphthalene	NAP	C ₁₀ H ₈	2	128	31.7	3.37	8.7 x 10 ⁻²
2-Methyl naphtalene	MEN	C ₁₁ H ₁₀	2	142	24.6	3.87	6.8 x 10 ⁻²
Acenaphtylene	ACN	C ₁₂ H ₈	3	152	3.93	4.07	2.9 x 10 ⁻²
Acenaphtene	ACA	C ₁₂ H ₁₀	3	154	1.93	3.98	4.5 x 10 ⁻³
Fluorene	FLU	C ₁₃ H ₁₀	3	166	1.83	4.18	3.2 x 10 ⁻⁴
Phenanthrene	PHE	C ₁₄ H ₁₀	3	178	1.20	4.45	6.8 x 10 ⁻⁴
Anthracene	ANT	C ₁₄ H ₁₀	3	178	0.076	4.45	1.7 x 10 ⁻⁵
Fluoranthene	FLE	C ₁₆ H ₁₀	4	202	0.23	4.90	5.0 x 10 ⁻⁶
Pyrene	PYR	C ₁₆ H ₁₀	4	202	0.077	4.88	6.8 x 10 ⁻⁷
Benzo(a)anthracene	BAA	C ₁₈ H ₁₂	4	228	0.0094	5.61	2.2 x 10 ⁻⁸
Chrysene	CHR	C ₁₈ H ₁₂	4	228	0.0018	5.63	6.3 x 10 ⁻⁷
Benzo(b,j,k)fluoranthene	BJK	C ₂₀ H ₁₂	5	252	0.0015	6.04	5.0 x 10 ⁻⁷
Benzo(a)pyrene	BAP	C ₂₀ H ₁₂	5	252	0.0016	6.06	5.6 x 10 ⁻⁹
Dibenzo(a,h)anthracene	DAN	C ₂₂ H ₁₄	5	278	0.0005	6.84	1.0 x 10 ⁻¹⁰
Indeno(1.2.3-c,d)pyrene	INP	C ₂₀ H ₁₂	6	276	0.062	6.58	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻⁶
Benzo(ghi)perylene	BPR	C ₂₀ H ₁₂	6	276	0.0003	6.50	1.0 x 10 ⁻¹⁰

2.3.3.3 Organic measurements

COD determination was made by the Hach COD method [29] and a reading spectrophotometer Carry UV 50 (Varian Canada Inc.). TOC was measured using a Shimadzu TOC 5000A analyzer (Shimadzu Scientific Instruments Inc.) equipped with an autosampler. Samples BOD determinations with required controls were made by Standard Methods [30]. The quality of the treated-solution was also measured in terms of total O&G and C₁₀-C₅₀ petroleum hydrocarbons. O&G were determined by gravimetric method which consisted in extracting fat and grease from sample with hexane at pH below 2.0 followed by the evaporation of the organic solvent. The concentration of petroleum hydrocarbons present in the samples was determined by comparing the total area of group of peaks of n-C₁₀ to n-C₅₀ with area of the standard curves obtained under similar reaction conditions.

2.3.3.4 Toxicity tests

The quality of treated-solution (versus untreated solution) has been evaluated using a biotest battery to have information about its toxic effect. Microtox and *Daphnia* bioassay tests were applied. Microtox analysis is a standardized toxicity test using the luminescent marine, *Vibrio fischeri* (Software MTX6, version 6.0, Microbics Corporation) [31-32]. This test consisted of one control and six serial dilutions of each sample (1.5, 3.0, 6.25, 12.5, 25.0, and 50% v v⁻¹). The endpoint of Microtox test is the measurement of bioluminescence reduction. The bioluminescence emitted by *V. fischeri* was first measured after 10 min of incubation (without adding any sample, control assay), after which the creosote-solution (treated or untreated-solution) was added to the bacterial suspension. The bioluminescence reduction was determined after a 5, 15 and 30 min exposure to the contaminant. The toxicity effects were monitored as the

average percentage of light emission inhibition compared to the control assay. By comparison, *Daphnia* bioassay test consisted in determining the lethal concentration for which at least 50% of mortality of crustacean *Daphnia magna* is observed after 48 h exposure to the contaminant. This test consisted of one control and five serial dilutions of each sample (6.25, 12.5, 25.0, 50.0, and 100% v v⁻¹). After 48 h exposure, the survival and death organisms was counted and the toxicity effect was evaluated using a statistic calculation software (Computer Basic, Spearman Karber tests, version 2.01, Microsoft) [33-34].

2.3.4 Economic aspect

The economic study included chemical and energy consumption. The energy consumed was estimated at a cost of 0.06 US\$ kWh⁻¹, which corresponded to the cost in the province of Quebec (Canada). The electrolyte (Na₂SO₄ industrial grade) provided by Laboratoire Mat (Beauport, Canada) was estimated at a cost of 0.30 US\$ kg⁻¹. The total cost was evaluated in terms of U.S. dollars spent per cubic meter of treated solution (US\$ m⁻³).

2.4 Results and discussion

2.4.1 PAH solubilization from creosote

The first set of experiments consisted to determine the best way of solubilizing PAHs from creosote using an amphoteric surfactant (CAS). Different creosote/surfactant mass ratios (1.0, 2.0, 3.0 and 5.0) have been tested by imposing either a CR concentration of 0.5 g L⁻¹ or by holding constant the surfactant concentration to 1.0 g L⁻¹ during the assays. The results are summarized in Table 2.2. Sixteen PAHs were investigated in the creosote and were comprised of

different numbers of aromatic rings (2-, 3-, 4-, 5- and 6-ring PAHs). The highest total concentrations of PAHs in solution were obtained at a fixed concentration of surfactant of 1.0 g L^{-1} with solubilization of 274, 404, 471 and 538 mg L^{-1} recorded while imposing creosote/surfactant ratios of 1.0, 2.0, 3.0, and 5.0, respectively. The total PAH concentrations increased while increasing CR/CAS for CAS concentration imposed of 1.0 g L^{-1} , whereas the PAH concentration decreased with CR/CAS ratio while imposing a creosote concentration of 0.5 g L^{-1} . It can also be seen that the total PAHs measured in solution were greatly linked to the amount of creosote concentration utilized rather than CAS concentration. For instance, for the lowest (1.0 w w^{-1}) and the highest (5.0 w w^{-1}) CR/CAS ratios imposed, 123 and 53.3 mg L^{-1} of total PAHs were respectively recorded using 0.5 g L^{-1} of creosote concentration. By comparison, while using a fixed concentration of 1.0 g L^{-1} of CAS, 274 and 538 mg L^{-1} of PAHs were solubilized for the same ratios of 1.0 and 5.0 imposed, respectively. The latter concentrations of PAHs were 2.2 and 10.0 times higher than the first ones. Indeed, 1.0 and 5.0 g L^{-1} of creosote were respectively required to impose the ratios 1.0 and 5.0 in the presence of 1.0 g L^{-1} of CAS. Consequently, the best performance of PAH solubilization results more importantly from the amount of creosote concentration in the mixture creosote-surfactant.

Table 2.2 PAH solubilization (mg L⁻¹) from creosote

PAHs	Creosote (0.5 g L ⁻¹)				Surfactant (1.0 g L ⁻¹)			
	Creosote/surfactant ratio (w w ⁻¹)				Creosote/surfactant ratio (w w ⁻¹)			
	1.0	2.0	3.0	5.0	5.0	3.0	2.0	1.0
<i>2-ring PAHs</i>								
NAP	16.8	12.9	9.27	6.75	69.2	66.4	52.1	35.3
MEN	15.0	11.9	8.63	6.06	61.1	64.2	49.2	33.7
<i>Sum</i>	<i>31.8</i>	<i>24.8</i>	<i>17.9</i>	<i>12.8</i>	<i>130</i>	<i>131</i>	<i>101</i>	<i>69.0</i>
<i>3-ring PAHs</i>								
ACN	0.80	0.88	0.70	0.37	3.88	3.50	2.60	1.67
ACA	12.2	10.3	9.78	7.54	72.9	59.1	43.2	40.3
FLU	10.8	8.50	7.43	6.24	61.9	43.5	39.5	33.2
PHE	25.8	18.1	17.6	11.1	127	103	97.5	52.6
ANT	5.67	4.00	2.69	1.16	12.4	10.5	10.4	9.37
<i>Sum</i>	<i>55.3</i>	<i>41.8</i>	<i>38.2</i>	<i>26.4</i>	<i>278</i>	<i>220</i>	<i>193</i>	<i>137</i>
<i>4-ring PAHs</i>								
FLE	13.9	12.5	7.36	4.93	53.3	43.9	41.7	24.5
PYR	12.2	10.2	5.72	5.16	44.4	41.5	37.3	25.6
BAA	2.83	3.07	1.93	1.06	10.1	9.71	8.60	5.95
CHR	3.94	2.94	1.88	1.42	11.7	14.1	12.0	6.18
<i>Sum</i>	<i>32.9</i>	<i>28.7</i>	<i>16.9</i>	<i>12.6</i>	<i>120</i>	<i>109</i>	<i>99.6</i>	<i>62.2</i>
<i>5-ring PAHs</i>								
BJK	1.82	1.69	0.90	0.91	6.53	6.44	5.93	3.82
BAP	0.74	0.70	0.57	0.38	2.50	3.83	2.85	1.55
DAN	0.13	0.13	0.06	0.07	0.66	0.29	0.53	0.28
<i>Sum</i>	<i>2.69</i>	<i>2.52</i>	<i>1.53</i>	<i>1.36</i>	<i>9.69</i>	<i>10.6</i>	<i>9.31</i>	<i>5.65</i>
<i>6-ring PAHs</i>								
INP	0.03	0.03	0.10	0.07	0.26	0.52	0.24	0.16
BPR	0.09	0.04	0.04	0.05	0.51	0.38	0.38	0.18
<i>Sum</i>	<i>0.12</i>	<i>0.07</i>	<i>0.14</i>	<i>0.12</i>	<i>0.77</i>	<i>0.90</i>	<i>0.62</i>	<i>0.34</i>
Σ PAHs	123	97.9	74.7	53.3	538	471	404	274

From the Table 2.2, it can also be seen that 3-ring PAHs (FLU, PHE, ANT, ACN and ACA) were present in the highest concentration with the percentage of solubilization ranging from 42.7 to 51.7%. By comparison, the yields of solubilization of the 2-ring PAHs (NAP, MEN) ranged between 24.0 to 27.7%, whereas 22.2 to 29.3% were recorded with 4-ring PAHs (FLE, PYR, BAA and CHR). The lowest yields of PAH solubilization from creosote were recorded for 5-ring PAHs (BJK, BAP and DAN) and for 6-ring PAHs (INP and BPR) with the percentage ranging from 0.10 to 2.6%. Despite the maximal PAH solubilization recorded using the ratio 5/1 (CR/CAS) (538 mg L⁻¹ of total PAHs recorded), the ratio of 3/1 leading to 471 mg L⁻¹ of PAHs was selected as an optimal ratio to reduce as much as possible the concentration of creosote while preparing COS. The COS was then subjected to electrochemical oxidation.

2.4.2 Electrochemical oxidation of PAHs in creosote solution

Several batch electrolytic tests were performed in order to determine economical and optimal conditions for PAH degradation in COS. Major operating conditions investigated included: (i) current density; (ii) retention time; (iii) initial pH; (iv) electrolyte concentration; and (iv) temperature.

2.4.2.1 Effect of current density

Current density is one of the most important parameters that can affect organic removal. Table 2.3 indicates the initial untreated COS and residual PAH concentrations after treatment while imposing different current densities (3.08, 4.62, 6.15, 9.23 and 12.3 mA cm⁻²) for 180 min. The control assay consisted only in agitating the COS in the electrolytic cell without imposing

any current density. The yields of PAH degradations were obtained by subtracting the residual PAH concentration from the initial value recorded in COS and the resulting operation was divided by the same initial concentration of PAHs. A total PAH concentration of 476 mg L^{-1} was measured in the initial solution. By comparison, a concentration of 418 mg L^{-1} was recorded in the control assay and corresponded to an abatement of 13.2% of PAHs. The decrease in PAH concentration during the control assay was probably attributed to the volatilization of the fraction of the molecular organic while agitating the solution. For instance, some compounds such as, PYR, FLE, MEN were more sensitive to the volatilization than CAN, NAP and CHR. While the current density was imposed the degradation of PAHs increased from 72 to 82%. Considering the possible volatilization of some organic compounds, the real contribution of electro-oxidation for PAH degradation can be obtained by subtracting the yields of PAH removal (while imposing current density) from the yields recorded without current density. Thus, in our experimental conditions, the real yields of PAH degradation varied from 59 and 69%. The yields of PAH degradation increased with current density until 9.23 mA cm^{-2} and then remained quite stable at 12.3 mA cm^{-2} . Similar results have been recorded while studying electrochemical oxidation of phenol by using ruthenium mixed metal oxide electrode [35]. Phenol removal of 47, 67 and 78% were obtained with current densities of 10, 15 and 20 mA cm^{-2} , respectively for a charge loading of 269 F m^{-3} . Using a current density of 9.23 mA cm^{-2} , the rates of PAH degradation (around 81 to 84%) were quite similar regardless of the number of aromatic rings (2-, 3-, 4-, 5- and 6-ring PAHs) of the compounds. Finally, the current density of 9.23 mA cm^{-2} was retained for the next step of the study. The power consumption was 78 kWh m^{-3} while the current density of 9.23 mA cm^{-2} was held constant for a period of treatment of 180 min.

Table 2.3 PAH concentration (mg L⁻¹) before and after treatment using different current densities^a

PAHs	Initial solution	Control	Current densities (mA cm ⁻²)				
		0.00	3.08	4.62	6.15	9.23	12.30
NAP	70.9	70.1	22.5	21.7	21.7	13.6	11.5
MEN	64.1	53.7	13.1	13.0	11.6	8.83	7.30
ACN	3.91	3.02	1.98	1.52	1.08	0.68	0.66
ACA	62.8	57.1	12.3	12.2	11.1	9.40	9.59
FLU	45.3	38.8	10.0	9.87	10.1	9.51	9.12
PHE	90.4	84.4	22.7	22.4	21.9	17.7	18.2
ANT	16.3	15.3	4.11	4.09	4.21	2.95	3.63
FLE	53.2	40.5	10.8	10.7	10.6	8.42	8.99
PYR	41.3	31.5	8.74	8.55	8.07	5.91	5.53
BAA	8.00	6.02	2.37	2.29	2.28	1.26	1.76
CHR	9.48	8.31	2.48	2.26	2.48	1.78	1.94
BJK	6.29	5.86	1.50	1.43	1.37	1.25	1.24
BAP	2.51	2.23	0.63	0.62	0.55	0.47	0.49
DAN	1.21	1.09	0.31	0.28	0.25	0.20	0.21
INP	0.18	0.17	0.08	0.08	0.06	0.05	0.05
BPR	0.53	0.43	0.19	0.17	0.16	0.08	0.08
Σ PAHs (mg L ⁻¹)	476	418	114	111	108	82.1	80.4
Removal (%)	-	13.4	72.0	73.5	75.7	82.1	81.6

^a Operating conditions: treatment time = 180 min, without initial pH adjustment (pH_i = 6.0), [Na₂SO₄] = 0 mg L⁻¹, T = 21°C.

2.4.2.2 *Effect of treatment time*

In view of reducing the power consumption and further optimizing the electrochemical oxidation of COS, additional experiments were conducted by testing different retention times. During these assays, the current density of 9.23 mA cm^{-2} was imposed. Two sets of experiments were carried out. The first one consisted to test relatively short retention times (0, 10 and 20 min), whereas the second one allowed testing long retention time periods (30, 60, 90, 150 and 180 min). The results are summarized in Table 2.4. During the first set of experiments a total PAH concentration of 513 mg L^{-1} was measured in the initial solution. By comparison, 474, 364 and 299 mg L^{-1} were recorded while imposing 0, 10 and 20 min, respectively. The PAH degradation yield increased with the retention time. However, it is surprising to see that, the initial concentration of PAHs recorded in the untreated solution was different to that measured at $t = 0 \text{ min}$ ($i = 0 \text{ mA cm}^{-2}$) in the electrolytic cell. In fact, before each assay, 10 L of COS was prepared in a 20 L cylindrical tank from which 1.5 L was withdrawn and transferred into the electrolytic cell. PAH concentrations in the initial solution were measured using a sample obtained from the 20 L cylindrical tank, whereas the initial values measured at $t = 0 \text{ min}$ were obtained from a sample withdrawn in the electrolytic cell. Thus, this discrepancy can be attributed to two main factors. Firstly, the initial solution was not very homogenous, and secondly a fraction of PAHs could be deposited on the wall on the tank or on the electrode material, so that PAH concentrations initially measured in both tanks (cylindrical tank and electrolytic cell) were different. It was the reason for which, at the start of each set of experiment (before imposing the current density), a sample of COS (untreated sample) was withdraw from the cell and analyzed. During the 2nd set of experiment, a total concentration of $525 \text{ mg PAH L}^{-1}$ was measured in the untreated solution. The application of electro-oxidation process allowed reducing PAH content and the residual

concentration varied from 88.5 to 143 mg L⁻¹ and contributed to removal of about 74 to 83% of PAHs depending on the retention time imposed. Figure 2.2 shows the changes in PAH degradation yield as a function of charge loading. Two different regions could be distinguished. When the charge loading is below 1 A.h L⁻¹, the yield of PAH degradation increased linearly with charge loading. Beyond 1 A.h L⁻¹, the rate of PAH degradation remained quite stable. These results are consistent with those obtained by Chen and Chen [36] while oxidizing orange II dye molecular on titanium (Ti) recovered with boron-doped diamond (BBD) electrode. The anodic oxidation of pollutant occurs heterogeneously. First, organic pollutants must be transported toward the anode electrode surface, and then be oxidized there. The organic pollutant degradation may be subjected either to current control or mass transfer control. In fact, at the start of the electrolysis, the PAH concentration was relatively high, and accordingly the PAH reduction rate was subjected to current control. As the PAH concentration was lowered to a certain level, the PAH reduction rate was subjected to the mass transfer control [28]. In that case, only a fraction of current intensity (or charge loading) supplied was used to oxidize pollutants, while the remaining charge loading was wasted for generation of oxygen. It was the reason for which the yields of PAH degradation remained stable in spite of high charge loading applied. Figure 2.2 presents also the change in energy consumption as a function of charge loading. The energy consumption varied in a linear fashion between 0.0 and 6.0 A.h L⁻¹, from 0.0 to 78 kWh m⁻³. Since the maximum increase in PAH reduction rate was reached between 1.0 and 3.0 A.h L⁻¹, the energy consumption could be reduced by curtailing the charge loading at 3.0 A.h L⁻¹. Indeed, a charge loading of 3.0 A.h L⁻¹ was selected (rather than 1.0 A.h L⁻¹) to further oxidize by-products resulting from PAH oxidation and, render the treated-solution less

toxic. A charge loaded of 3.0 A.h L^{-1} corresponded to a period of treatment time of 90 min and the energy consumption was reduced to 41 kWh m^{-3} (rather than 78 kWh m^{-3}) as expected.

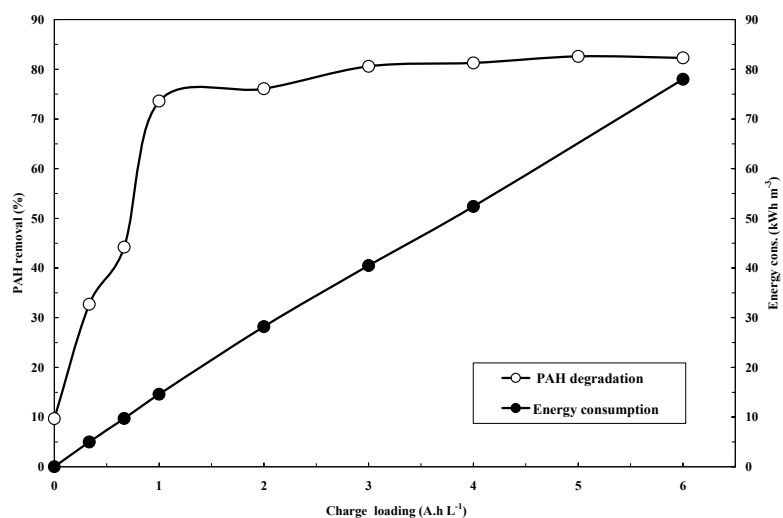


Figure 2.2 Effect of charge loading on the yields of PAH degradation and on energy consumption (current density = 9.23 mA cm^{-2} , without initial pH adjustment ($\text{pH}_i = 6.0$), $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 21^\circ\text{C}$)

Table 2.4 PAH concentrations (mg L⁻¹) before and after treatment using different retention times^a

PAHs	1 st set of experiments				2 nd set of experiments						
	Initial solution	Treatment time (min)			Initial solution	Treatment time (min)					
		0	10	20		30	60	90	120	150	180
NAP	46.1	40.6	42.5	38.7	62.3	15.6	14.9	13.6	12.7	12.4	11.1
MEN	42.2	35.1	22.0	18.6	62.3	15.7	12.7	7.62	6.88	7.82	7.96
ACN	3.73	3.32	2.47	2.11	6.01	1.12	0.98	0.93	0.90	0.95	0.92
ACA	78.2	77.97	55.3	44.9	65.8	18.7	14.7	10.0	10.7	11.4	11.5
FLU	44.9	44.5	43.5	34.9	45.1	16.0	14.3	10.4	10.3	9.17	8.13
PHE	153	143	104	85.7	114	34.8	31.7	25.6	24.5	21.4	20.3
ANT	15.7	12.7	10.5	8.07	13.7	4.16	3.64	3.00	3.01	1.98	2.47
FLE	65.5	61.6	43.8	34.7	70.4	17.0	15.3	14.6	13.3	8.72	15.2
PYR	39.5	32.1	26.0	20.5	52.7	11.9	10.4	9.90	8.51	9.51	9.74
BAA	8.52	7.97	4.80	3.38	9.02	2.69	2.33	1.94	1.92	1.17	1.26
CHR	9.32	8.32	5.78	4.10	13.2	2.82	2.36	2.05	2.02	2.30	2.39
BJK	3.64	3.36	1.72	1.38	6.00	1.52	1.33	1.19	1.11	0.88	0.94
BAP	1.24	1.16	0.86	0.86	2.57	0.59	0.46	0.42	0.35	0.43	0.47
DAN	0.77	0.77	0.67	0.63	0.97	0.10	0.11	0.11	0.11	0.13	0.12
INP	0.25	0.23	0.19	0.16	0.16	0.09	0.09	0.05	0.05	0.05	0.04
BPR	0.42	0.31	0.14	0.11	0.64	0.11	0.15	0.14	0.15	0.15	0.14
Σ PAHs (mg L ⁻¹)	513	474	364	299	525	143	126	102	96.7	88.5	92.7
Removal (%)		9.68	32.7	44.2		73.6	76.1	80.6	81.3	82.6	82.3

^a Operating conditions: current density = 9.23 mA cm⁻², without initial pH adjustment (pH_i = 6.0), [Na₂SO₄] = 0 mg L⁻¹, T = 21°C.

2.4.2.3 *Effect of initial pH*

In order to know if the electrolysis cell could work well in oxidizing PAHs in a wide pH range, the removal efficiency at four different initial pH values (2.0, 4.0, 7.0, and 9.0) was investigated. Initial pH of the solution was adjusted using sulfuric acid (H_2SO_4 , 5 mol L^{-1}) and sodium hydroxide (NaOH , 2 mol L^{-1}). In addition, a control assay was carried out without pH adjustment (original pH was around 6.0). During these assays, the current density was maintained at 9.23 mA cm^{-2} and a retention time of 90 min was imposed. The results are shown in Table 2.5. It was found that COS having an initial pH closed to the neutral value (pH 6.0 and 7.0) was more favorable for PAH reduction (PAH removal of 81 and 84% were recorded, respectively). This is consistent with the results of Yavuz and Kaporal [35] while oxidizing phenol using ruthenium mixed metal oxide electrode. They reported that electro-oxidation without initial pH adjustment (initial pH around 7.0) was more effective in removing phenol, compared to pH 3.0 and pH 11.0. However, one study showed that the pH effect is not significant while oxidizing orange II dye on Ti/BDD anode at a current density imposed of 200 mA m^{-2} [36]. The COD reduction (nearly 100%) at pH 1.2 was comparable with that at pH 12.0. Another study showed that the current efficiency increased from 3.0 to 13% as pH increased from 2.0 to 11.0 while oxidizing aniline on PbO_2 anode [37]. PAHs electro-oxidation rate variations with pH recorded in the present study are contradictory with those obtained by the authors mentioned above. This may be associated with the differences in properties of chemical compounds tested and the anodic electrode used. Finally, as the highest PAH removal yield (84%) recorded at pH 7.0 was quite similar to that measured (81%) without pH adjustment (original pH 6.0), it was not necessary to modify the initial pH before treatment.

Table 2.5 PAH concentrations (mg L⁻¹) before and after treatment by imposing different initial pH values^a

PAHs	Initial solution	Final solution				
		without pH adjustment	with pH adjustment			
			pH 6.0	pH 2.0	pH 4.0	pH 7.0
NAP	72.4	11.7	14.1	13.0	10.9	16.7
MEN	69.0	10.2	11.3	9.70	7.88	13.7
ACN	3.25	0.75	0.78	0.76	0.59	0.83
ACA	75.3	11.2	11.9	11.9	9.19	14.32
FLU	50.1	10.8	11.7	10.5	9.48	12.0
PHE	113	25.8	22.4	24.6	17.3	22.7
ANT	13.3	2.37	2.36	2.25	2.06	2.91
FLE	55.1	10.6	13.4	10.9	8.34	12.5
PYR	35.4	7.15	9.49	7.65	6.50	8.81
BAA	7.94	1.54	1.26	1.29	1.41	2.24
CHR	9.70	2.21	2.35	2.09	2.34	2.92
BJK	4.94	1.44	1.24	1.41	0.58	1.55
BAP	1.56	0.24	0.26	0.26	0.19	0.27
DAN	1.00	0.21	0.25	0.24	0.23	0.34
INP	0.30	0.04	0.06	0.05	0.04	0.07
BPR	0.30	0.06	0.08	0.05	0.06	0.06
Σ PAHs (mg L ⁻¹)	513	96.3	103	96.7	77.1	112
Removal (%)	-	80.5	78.4	80.2	83.6	75.7

* Operating conditions: current density = 9.23 mA cm⁻², treatment time = 90 min, [Na₂SO₄] = 0 mg L⁻¹, T = 21°C.

2.4.2.4 Effect of supporting electrolyte

The addition of an electrolyte in solution during electrolysis can influence the treatment since it modifies the conductivity of the solution and facilitates the passage of the electrical current. Thus, various concentrations of sodium sulfate (Na₂SO₄ used as electrolyte) were added to the system and changes in PAH reduction rate were noted. The current density of 9.23 mA cm⁻² was

held constant over the retention time of 90 min without initial pH adjustment. Table 2.6 represents the PAH reduction yields with increasing concentration of Na_2SO_4 . The PAH degradation yields (80 to 83%) were quite similar regardless of supporting electrolyte concentration imposed. There wasn't a significant effect of electrolyte concentration on the oxidation efficiency in the investigated range of 500 to 4000 mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$. This is consistent with the results of Chen and Chen [36] while oxidizing orange II dye synthetic solution. The same trend has also been recorded by Fernandes *et al.* [38]. However, these results are not consistent with those obtained by Alcántara *et al.* [48] while studying a two stage process combining soil electrokinetic remediation and liquid electrochemical oxidation for the remediation of polluted soil with organic compounds using phenanthrene-spiked kaolinite. The liquid from the cathode chamber was treated in an electrochemical cell with graphite electrode by applying a 5 V direct current. The addition of Na_2SO_4 (0.1 M Na_2SO_4) clearly increased the degradation rate about 6-7 fold compared to the experiment without electrolyte. In our experimental conditions, even if the supporting electrolyte (Na_2SO_4) had not an effect on the performance of PAH degradation, it was interesting to add a certain quantity of electrolyte in order to reduce the power consumption and consequently, to reduce the cost related to the electrochemical treatment. For instance, for the same oxidation efficiency of 80% recorded, the treatment cost (including only, energy and electrolyte cost) was estimated to 1.32 US\$ m^{-3} while adding 500 mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$ in COS, compared to 2.52 US\$ m^{-3} recorded without any addition of supporting electrolyte.

Table 2.6 PAH concentrations (mg L⁻¹) before and after treatment using different concentrations of supporting electrolyte (Na₂SO₄)^a

PAHs	Initial	Na ₂ SO ₄ concentration (mg L ⁻¹)					
		0	500	1.000	2.000	3.000	4.000
NAP	75.0	9.57	9.89	9.88	9.87	10.8	10.7
MEN	72.8	9.21	10.9	10.8	10.1	10.8	9.85
ACN	3.31	0.56	0.64	0.75	0.52	0.60	0.58
ACA	70.2	11.7	11.8	11.1	11.7	11.2	10.9
FLU	59.0	10.1	10.8	10.9	9.7	9.7	8.86
PHE	133	26.3	31.0	29.8	27.1	26.1	25.6
ANT	12.3	2.11	2.28	2.50	2.23	2.04	2.17
FLE	60.2	12.4	12.5	12.4	12.0	11.8	10.3
PYR	41.8	8.17	8.14	8.44	8.08	8.18	7.96
BAA	8.48	1.79	1.59	1.83	1.94	1.82	1.46
CHR	9.42	2.07	2.01	2.11	1.93	1.88	1.52
BJK	5.04	1.15	1.25	1.26	1.16	1.10	0.96
BAP	1.83	0.41	0.36	0.43	0.47	0.43	0.33
DAN	0.20	0.08	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05
INP	0.99	0.21	0.29	0.19	0.25	0.28	0.15
BPR	0.61	0.08	0.09	0.08	0.07	0.06	0.07
Σ PAHs (mg L ⁻¹)	554	95.9	104	102	97.1	96.7	91.5
Removal (%)		80.3	80.0	80.3	81.3	81.3	83.1
Na ₂ SO ₄ consumption (kg m ⁻³)	-	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
Cell voltage (V)	-	14.0	6.5	5.6	4.4	4.2	3.9
Energy consumption (kWh m ⁻³)	-	0.00	42.0	19.50	13.2	12.6	11.70
Electrolyte cost (\$ m ⁻³)	-	0.00	0.15	0.30	0.60	0.90	1.20
Energy cost (\$ m ⁻³)	-	2.52	1.17	1.04	0.79	0.76	0.70
Total cost (\$ m ⁻³)	-	2.52	1.32	1.34	1.39	1.66	1.90

^a Operating conditions: current density = 9.23 mA cm⁻², treatment time = 90 min, without initial pH adjustment (pH_i = 6.0), T = 21°C.

2.4.2.5 *Effect of initial PAH concentration*

The effect of initial PAH concentration was investigated while preparing different synthetic COS by using creosote/surfactant ratios of 1.0, 2.0, 3.0, and 5.0 (w w⁻¹). The surfactant concentration was held constant at 1.0 g L⁻¹, whereas the concentration of creosote varied from 1.0 to 5.0 g L⁻¹ (Table 2.7). Initial PAH concentrations varied from 274 to 538 mg L⁻¹. At the end of the treatment, residual PAH concentrations ranged between 65 to 108 mg L⁻¹. Irrespective of the initial PAH concentration, the PAH removal yields were quite similar (with the values around 78 to 80%). There was no effect of initial PAH concentration on the oxidation efficiency in the investigated range 274 to 538 mg PAH L⁻¹.

Table 2.7 PAH concentrations (mg L^{-1}) before and after treatment at different initial PAH concentrations^a

PAHs	Initial solution				Final solution			
	Creosote/surfactant ratio (w w^{-1})				Creosote/surfactant ratio (w w^{-1})			
	5.0	3.0	2.0	1.0	5.0	3.0	2.0	1.0
NAP	69.2	66.4	52.1	35.3	12.7	12.0	9.10	7.90
MEN	61.1	64.2	49.2	33.7	11.7	11.0	8.38	6.10
ACN	3.88	3.50	2.60	1.67	0.83	0.76	0.72	0.41
ACA	72.9	59.1	43.2	40.3	13.1	14.1	12.4	5.92
FLU	61.9	43.5	39.5	33.2	14.2	11.0	9.51	7.83
PHE	127	103	97.5	52.6	23.4	20.6	17.5	15.6
ANT	12.4	10.5	10.4	9.37	2.92	2.45	2.04	2.16
FLE	53.3	43.9	41.7	24.5	12.6	11.7	9.69	7.93
PYR	44.4	41.5	37.3	25.6	9.71	8.74	7.54	6.33
BAA	10.1	9.71	8.60	5.95	1.96	1.86	1.73	1.71
CHR	11.7	14.1	12.0	6.18	2.43	2.63	2.08	1.51
BJK	6.53	6.44	5.93	3.82	1.67	1.22	1.55	0.93
BAP	2.50	3.83	2.85	1.55	0.58	0.73	0.66	0.30
DAN	0.26	0.29	0.24	0.16	0.05	0.06	0.04	0.03
INP	0.66	0.52	0.53	0.28	0.07	0.09	0.06	0.03
BPR	0.51	0.38	0.38	0.18	0.06	0.04	0.04	0.03
Σ PAHs (mg L^{-1})	538	471	404	274	108	98.7	83.0	64.0
Removal (%)	-	-	-	-	80.1	80.1	80.0	78.0

^a Operating conditions: current density = 9.23 mA cm^{-2} , treatment time = 90 min, without initial pH adjustment ($\text{pH}_i = 6.0$), $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 21^\circ\text{C}$.

2.4.2.6 Effect of temperature

The effect of the temperature on PAH degradation was examined by controlling the temperature of the solution in a water bath. Figure 2.3 shows residual PAH concentration of different number of aromatic rings (2-, 3- and 4-ring PAHs) at different temperatures (4, 21 and 35°C). These results compare the untreated-solution (initial solution maintained at the desired temperature

without current imposition) with electro-oxidation of solution (treated-solution). Firstly, considering the untreated-solution subjected but maintained only, at different temperatures, it can be seen that residual 2-ring PAH concentrations increase slightly while increasing the temperature from 4 to 21°C. The same trend could be observed for 4-ring and 3-ring PAHs. The temperature of 21°C enhanced PAH solubilization. However, while maintaining the temperature to 35°C, residual PAH (2-, 3- and 4-ring) concentrations decreased compared to that recorded at 4°C or at 21°C. For instance, at 21°C, the 2-ring PAH concentration measured was 26.0 mg L⁻¹. When the temperature increased to 35°C, the residual 2-ring PAH concentration was lowered to 14.9 (42.9% 2-rings PAH reduction). It is believed that, from a certain level of temperature, the heat induced a loss of a fraction of PAHs either by volatilization or by PAH deposition on the wall of the electrolytic cell so that PAH concentrations in solution were reduced. Considering now the effectiveness of electro-oxidation process at different temperatures imposed, it can be seen that about 50% of PAHs was oxidized at 4 C. However, the yields of PAH removal increased to around 80% while increasing the temperature either at 21 or 35°C. The increase of the temperature accelerates the electrochemical decomposition of PAHs.

These results were consistent with several works mentioned in the literature [35-36.39-40]. Since the temperature of the solution naturally (without temperature control) increased from about 20 to 25 C during electrolysis, it was not necessary to adjust the temperature to have its beneficial effect on PAH degradation.

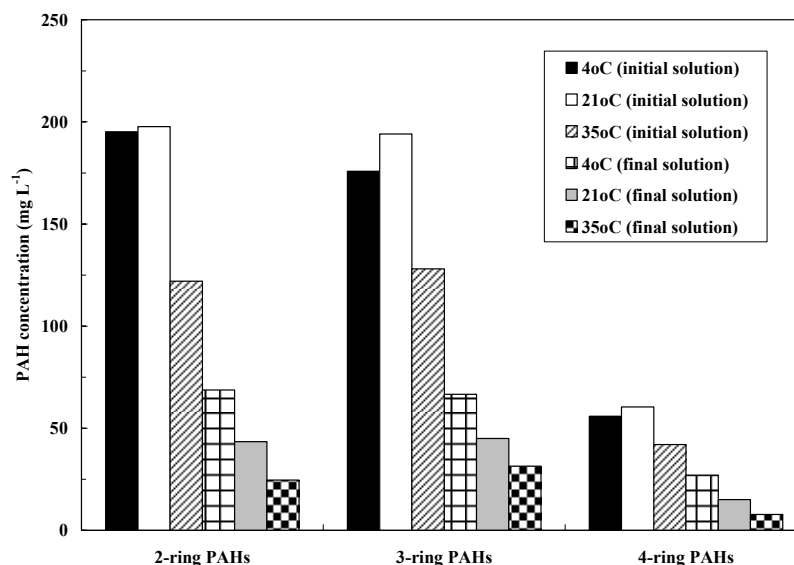


Figure 2.3 Effect of temperature on the residual PAH concentrations (current density = 9.23 mA cm^{-2} , treatment time = 90 min, without initial pH adjustment ($\text{pH}_i = 6.0$), $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 500 \text{ mg L}^{-1}$)

2.4.3 Effectiveness and reproducibility of electro-oxidation performance in treating COS

According to the results mentioned above, the electrolytic cell operated at current density of 9.23 mA cm^{-2} through 90 min of treatment in the presence of 500 mg L^{-1} but without pH and temperature adjustment gave the best performance of electro-oxidation of COS. It was now important to determine whether the results of these tests are reproducible or not. For that, the optimal assay (determined in terms of effectiveness and cost) was repeated in triplicate to verify the effectiveness and reproducibility of electro-oxidation performance in treating COS.

2.4.3.1 Degradation of PAHs

Table 2.8 compares the untreated and treated-solutions by electro-oxidation. An average value of total PAH concentration of $462 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$ were measured in the initial solution. It was found that PHE ($77.7 \pm 0.5 \text{ mg L}^{-1}$), ACA ($66.5 \pm 0.1 \text{ mg L}^{-1}$), NAP ($65.3 \pm 0.3 \text{ mg L}^{-1}$) and MEN ($62.2 \pm 0.7 \text{ mg L}^{-1}$) were present in the highest concentrations (2 to 3-ring PAHs). In contrast, the compounds having 5 and 6-ring PAHs were represented in the lowest concentrations: INP ($0.79 \pm 0.00 \text{ mg L}^{-1}$), DAN ($0.15 \pm 0.04 \text{ mg L}^{-1}$) and BPR ($0.48 \pm 0.01 \text{ mg L}^{-1}$). By comparison, the application of electrochemical treatment reduced the total concentration of PAHs to an average value of $105 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$. Finally, the PAH removal yield had a mean value of 80.1% with a standard deviation of only 0.2, which means that it can be considered as constant with 0.2% accuracy. The compounds initially represented in the highest concentrations in untreated-solution were effectively oxidized. The residual concentrations of these PAHs were as follows: PHE ($17.4 \pm 0.4 \text{ mg L}^{-1}$), ACA ($16.9 \pm 0.5 \text{ mg L}^{-1}$), NAP ($14.4 \pm 0.2 \text{ mg L}^{-1}$) and MEN ($11.5 \pm 0.4 \text{ mg L}^{-1}$). It worth noting that these residual concentrations were obtained with a percentage of accuracy inferior to 4.0%, consequently, they can be considered as constant. It corresponded to PAH degradation rates of 78, 75, 78 and 81%, respectively. It is interesting to compare these results with those obtained under different experimental conditions. Alcàntara *et al.* [47] evaluated the capacity of decontamination of polluted soils with PAHs using the sequence extraction with surfactant-electrochemical treatment. The electrochemical treatment of PAH-surfactant solutions was carried out in two electrochemical cells with different electrode materials (graphite and Ti/Pt) in the presence of a supporting electrolyte (0.1 M of Na_2SO_4) at a constant potential difference of 5 V. Three PAHs (anthracene, benzo[a]pyrene, and phenanthrene) have been used as model compounds. For the three PAHs studied, a complete degradation was

obtained after 3 days of period of treatment using either graphite or Ti/Pt anode. The initial slope of phenanthrene degradation was relatively higher, reaching a value of around 30% in 8 h, increasing up to the complete degradation after 3 days. Similar profiles in the degradation of benzo[a]pyrene and phenanthrene were obtained with lesser initial rate. Electrochemical oxidation has been evaluated by Stichnothe *et al.* [45] while treating a suspension of sediments contaminated by PAHs with an electrochemical oxidation cell using IrO₂ anode and steel cathodes in the presence of 0.5 M NaCl. The experiments were carried with a current density at the anode of 80 mA cm⁻². They investigated 16 PAHs (quite similar to those measured in the present study) before and after the treatment. They found that the electrochemical degradation was not uniform for the single PAH and for most of the compounds, degradation occurs within the first 30 min of the treatment. The sum of all PAHs was reduced from 4.1 mg kg⁻¹ to 0.53 mg kg⁻¹ (90% of PAH degradation). The relatively high yield of PAH degradation recorded by Stichnothe *et al.* [45] within 30 min of the treatment time mainly results from the capability of using both direct and indirect effect of electrical current during electrolysis. In these conditions, PAHs were simultaneously destroyed at the anode surface (direct anodic oxidation) and in solution via hypochlorous acid (HClO) production (indirect oxidation). HClO was electrochemically generated by chloride ion oxidation. By comparison, in our experimental conditions, only a direct anodic oxidation was used to oxidize PAHs in COS.

Table 2.8 PAH concentrations (mg L^{-1}) before and after treatment in optimal conditions^a

PAHs	Solution		Removal (%)
	Initial	Final	
NAP	65.3 ± 0.3	14.4 ± 0.2	77.9 ± 0.4
MEN	62.2 ± 0.7	11.5 ± 0.4	81.4 ± 0.4
ACN	3.18 ± 0.02	0.81 ± 0.04	74.6 ± 1.2
ACA	66.5 ± 0.1	16.9 ± 0.5	74.6 ± 0.8
FLU	49.9 ± 1.0	12.8 ± 0.3	74.4 ± 0.5
PHE	77.7 ± 0.5	17.4 ± 0.4	77.6 ± 0.5
ANT	16.5 ± 0.1	3.28 ± 0.05	80.1 ± 0.2
FLE	50.8 ± 1.0	11.4 ± 0.1	77.5 ± 0.6
PYR	39.4 ± 0.6	10.4 ± 0.2	73.5 ± 0.8
BAA	11.4 ± 0.4	2.20 ± 0.07	80.8 ± 1.2
CHR	10.2 ± 0.4	2.38 ± 0.05	76.6 ± 0.6
BJK	5.12 ± 0.13	1.01 ± 0.00	80.2 ± 0.5
BAP	1.94 ± 0.05	0.40 ± 0.01	79.2 ± 0.4
DAN	0.15 ± 0.04	0.01 ± 0.00	93.3 ± 0.5
INP	0.79 ± 0.00	0.07 ± 0.00	91.1 ± 1.3
BPR	0.48 ± 0.01	0.05 ± 0.00	90.2 ± 0.6
Σ PAHs	462 ± 5	105 ± 2	80.1 ± 0.2

^a Operating conditions: current density = 9.23 mA cm^{-2} , treatment time = 90 min, without initial pH adjustment ($\text{pH}_i = 6.0$), $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 21^\circ\text{C}$.

2.4.3.2 Organics removal

In addition to PAH measurements, other parameters such as O&G, C₁₀-C₅₀, COD and TOC related to the organics were also measured in the initial and treated-solution. The results are summarized in Table 2.9. The residual O&G and C₁₀-C₅₀ concentrations recorded at the end of the treatment were 290 mg L⁻¹ and 27 mg L⁻¹, respectively, compared to 940 mg O&G L⁻¹ and 170 mg O&G L⁻¹ measured in the initial solution. A yield of 69% of O&G removal was recorded, whereas 84% of C₁₀-C₅₀ was removed.

On the other hand, reduction in COD and TOC were 62% and 27%, respectively. The residual concentrations recorded at the end of electro-oxidation were 809 mg COD L⁻¹ and 174 mg TOC L⁻¹. By comparison, 2109 mg L⁻¹ and 237 mg L⁻¹ were measured respectively in the initial solution. The relatively low yield of TOC removal (27%) compared to 62% of COD removal, indicated that only a small fraction of PAH was completely oxidized into water and carbon dioxide, the majority of the pollutants being transformed into small molecules that reduce the oxygen demand in the treated-solution. The residual molecules in COS required less oxygen for oxidation and should be more easily degradable by a subsequent biological treatment [49.50]. It is the reason for which the COD was reduced from 2109 mg L⁻¹ to 809 mg L⁻¹ after electrolysis. In fact, the electrolytic cell broke the double bonds producing smaller molecules. It is worth noting that, during electrolysis, organic pollutants can be subjected to two different paths in anodic oxidation: electrochemical conversion or electrochemical combustion [41-43]. Electrochemical conversion only transforms the non-biodegradable organic pollutants into biodegradable compounds, whereas electrochemical combustion yields water and carbon dioxide and no further treatment is then required. In the present study, electrochemical conversion was the predominant reaction. Electrochemical oxidation was also investigated by Panizza *et al.* [46]

for the treatment of real chemical wastewater containing naphthalene- and anthraquinone sulphonic, by combining direct and indirect electro-oxidation. Three types of anode electrodes were used (Ti/Pt, Ti-Ru-Sn-SbO₂ and carbon felt) either in the presence of a supporting electrolyte NaCl (1.0 to 10 g L⁻¹) or without addition of electrolyte at a current density of 50 mA cm⁻². It was found that the Ti/Pt anodes offered better performance in the presence of 5.0 g/L of NaCl. For instance, about 67% of COD was removed at a 7.0 Ah L⁻¹, whereas only 40% of COD was reduced without addition of electrolyte. In spite of combining both direct and indirect effect of electrical current during electrolysis, COD abatement (67%) recorded by Panizza *et al.* [46] was quite similar to the value measured (62%) while treating COS by means of only direct anodic oxidation. Likewise, the current density (50 mAcm⁻²) and the charge loading (7.0 Ah L⁻¹) applied by Panizza *et al.* (2000) were respectively 5 and 2 times higher than the values imposed during electrochemical oxidation of COS (9.23 mA.cm⁻² and 3.0 Ah L⁻¹, respectively). In fact, the effectiveness of the electro-oxidation process in removing organics depends on the composition of effluent and, more importantly, on the criteria design and operating condition of the electrolytic cell.

2.4.3.3 Toxicity reduction

Microtox and *Daphnia* bioassay tests were carried out to estimate the toxic effect of the initial and treated solutions under optimum experimental conditions. The Microtox test used the luminescent marine bacterium (*Vibrio fischeri*) and the toxicity results effects were monitored as the average percentage of light emission inhibition. The *Daphnia* test consisted in determining the lethal concentration for which at least 50% of mortality of crustacean *Daphnia magna* is observed after 48 h exposure to the contaminant. The results are given in toxicity unit (TU) and

are summarized in Table 2.9. The comparison of the results shows a reduction of the toxicity while applying electro-oxidation treatment. Thus, relatively high toxicity of 4762 TU was measured for crustacean *Daphnia* and 1000 TU was recorded for luminescent bacterium *Vibrio fischeri* in the initial solution. By comparison, only 453 TU and 200 TU were recorded after treatment, respectively. It corresponded to 91% of toxicity reduction on crustacean *Daphnia*, whereas 80% of toxicity reduction was accomplished on luminescent bacterium *V. fischeri*.

Table 2.9 Concentrations of parameters related to the organics and toxicity measurements before and after treatment in optimal conditions^a

Parameters	Solution		Removal (%)
	Initial	Final	
Organics			
O&G (mg L ⁻¹)	940	290	69.2
(C ₁₀ –C ₅₀) (mg L ⁻¹)	170	27	84.1
COD (mg L ⁻¹)	2102	809	61.5
TOC (mg L ⁻¹)	237	174	26.6
Toxicity			
<i>Daphnia magna</i> test (TU)	4.762	453	90.5
<i>Vibrio fischeri</i> test (Microtox) (TU)	1000	200	80.0

^a Operating conditions: current density = 9.23 mA cm⁻², treatment time = 90 min, without initial pH adjustment (pH_i = 6.0), [Na₂SO₄] = 500 mg L⁻¹, T = 21°C.

2.5 Conclusions

This study demonstrated that electrochemical oxidation using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode was effective in treating COS. Optimal operational conditions to efficiently oxidize PAHs were determined. Although there was not a significant effect of electrolyte concentration on oxidation efficiency in the investigated range of 500 – 4000 mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$, the addition of 500 mg L^{-1} of electrolyte was useful to reduce the energy consumption and the treatment cost. The sum of PAH concentrations for 16 PAHs could be optimally diminished up to 80 - 82% by imposing a 90-min reaction period in the electrolysis cell. Experimental results revealed that, a current density of 9.23 mA cm^{-2} and relatively high temperatures (20 to 35°C) were beneficial for PAH oxidation. Alkaline media was not favourable for PAH oxidation; high yields of PAH degradation could be recorded without initial pH adjustment (original pH around 6.0). Likewise, high PAH oxidation was obtained for all initial PAH concentrations tested (270 to 540 mg L^{-1}). Besides, under optimal conditions, 84% of C_{10} - C_{50} was removed, whereas removal yields of 69% and 62% have been measured for O&G and COD, respectively. Microtox and *Daphnia* biotests showed that electrochemical oxidation using Ti/RuO₂ could be efficiently used to reduce more than 90% of the COS toxicity. In view of verifying the interactions between the parameters tested and with the aim of confirming the optimal conditions (reduce cost and increase effectiveness) for treating COS by the electro-oxidation process, the response surface methodology (RSM) should be used.

2.6 Acknowledgments

Sincere thanks are extended to the Canada Research Chairs and to the National Sciences, Engineering Research Council of Canada and Filter Innovations inc. for their financial contribution to this study.

2.7 Nomenclature

ACA	Acenaphtene;
ACN	Acenaphtylene;
ANT	Anthracene;
AOP	Advanced oxidation process;
BAA	Benzo(a)anthracene;
BAP	Benzo(a)pyrene;
BBD	Boron-doped diamond;
BJK	Benzo(b,j,k)fluoranthene;
BPR	Benzo(ghi)perylene;
CAS	Cocamidopropylhydroxysultaine;
CHR	Chrysene;
COD	Chemical oxygen demand;
COS	Creosote-oily solution;
CR	Creosote;
DAN	Dibenzo(a,h)anthracene;
FLE	Fluoranthene;
FLU	Fluorine;
INP	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene;
MEN	2-methyl naphthalene;
NAP	Naphthalene;
O&G	Oil and grease;
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons;
PHE	Phenanthrene;
PYR	Pyrene;
TOC	Total organic carbon;
TU	Toxicity unit;
USEPA	United States Environmental Protection Agency.

2.8 References

- [1] M.A. Engwall, J.J. Pignatello, D. Grasso, Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction. *Water Res.* 33(5) (1999) 1151-1158.
- [2] L. Becker, G. Matuschek, D. Lenoir, A. Kettrup, Leaching behaviour of wood treated with creosote. *Chemosphere* 42 (2001) 301-308.
- [3] Y. Ikarashi, M. Kaniwa, T. Tsuchiya, Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons and water-extractable phenols in creosotes and creosote-treated woods made and procurable in Japan. *Chemosphere* 60(9) (2006) 1279-1287.
- [4] M. Trapido, Y. Veressinina, R. Munter, Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions - a kinetic study. *Environ. Technol.* 16(8) (1995) 729-740.
- [5] F. Beltràn, M. González, F.J. Rivas, P. Alvarez, Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbon in water. *Water Air Soil Pollut.* 105 (1998) 685-700.
- [6] R.K. Goel, J.R.V. Flora, J. Ferry, Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Water Res.* 37 (2003) 891-901.
- [7] V. Flotron, C. Delteil, Y. Pedellec, V. Camel, Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere* 59 (2005) 1427-1437.
- [8] H. Stichnothe, W. Calmano, E. Arevalo, A. Keller, J. Thiming, TBT-contaminated sediments. Treatment in a pilot scale. *J. Soils Sediments* 5(1) (2005) 21-29.
- [9] M. Panizza, M. Zolezzi, C. Nicolella, Biological and electrochemical oxydation of naphthalenesulfonates. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 225-232.

- [10] M.C. Romero, M.C. Cazau, S. Giorgieri, A.M. Arambarri, Phenanthrene degradation by microorganisms isolated from a contaminated stream. *Environ. Pollut.* 101(3) (1998) 355-359.
- [11] A.L. Juhasz, R. Naidu, Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 45(1-2) (2000) 57-88.
- [12] USEPA, Creosote - special review position. Document 2/3". U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1984.
- [13] W.D. Betts, Information about coal-tar creosote for wood. *Proceedings of the International Tar Conference*, Paris, France, 1990.
- [14] J.G. Mueller, P.J. Chapman, P.H. Pritchard, Creosote contaminated sites-their potential for bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* 23(10) (1989) 1197-1201.
- [15] USEPA, Quality criteria for water. EPA/440/5-86/001, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1987.
- [16] S.C. Wilson, K.C. Jones, Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH): a review. *Environ. Pollut.* 81 (1993) 229-249.
- [17] E. Mangas, M.T. Vaquero, L. Comellas, F. Broto-Puig, Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzene, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbon in sewage-amended soil. *Chemosphere* 36 (1998) 61-72.
- [18] X.J. Zheng, J.F. Blais, G. Mercier, M. Bergeron, P. Drogui, PAHs removal from spiked municipal wastewater sewage sludge using biological, chemical and electrochemical treatments. *Chemosphere* 68(6) (2007) 1143-1152.
- [19] M. Panizza, G. Cerisola, Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5470-5475.

- [20] C.A. Martinez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1324-1340.
- [21] K. Rajeshwar, J. Ibanez, *Environmental electrochemistry – Fundamentals and applications in pollution abatement*. Academic Press, San Diego, CA, 1997.
- [22] P. Drogui, J.F. Blais, G. Mercier, Review of electrochemical technologies for environmental application. *Recent Patent Eng.* 1 (2007) 257-272.
- [23] C. Comninellis, C. Pulgarin, Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 . *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 108-112.
- [24] C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. *Electrochimica Acta* 39(11-12) (1994) 1857-1862.
- [25] D. Gandini, C. Comninellis, N.B. Tahar, A. Savall, Électrodépollution: traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques. *Actualité Chimique* 10 (1998) 68-73 (in French).
- [26] C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Res.* 28(4) (1994) 887-893.
- [27] A. Morao, A. Lopes, M.T.P. De Amorim, I.C. Goncalves, Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1587-1595.
- [28] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, C. Comninellis, Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 507(1-2) (2001) 206-214.
- [29] HACH, *Hach water analysis handbook: Chemical oxygen demand, reactor digestion method 467*. Hach Company, Loveland, CO, 1995.

- [30] APHA, Standards Methods for Examination of Water and Wastewaters. 20th Edition. American Public Health Association, Washington, D.C., 1999.
- [31] Environnement Canada, Essai de toxicité sur la bactérie luminescente *Photobacterium phosphoreum*. Report SPE 1/RM/24 SPE 1/RM/24, Ottawa, ON, Canada, 1992 (in French).
- [32] USEPA, Methods for measuring the acute toxicity of effluent and receiving waters to freshwater and marine organisms. EPA/600/4-90/027F, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1993.
- [33] Environnement Canada, Méthode d'essai biologique: méthode de référence pour la détermination de la létalité aiguë d'effluents chez *Daphnia magna*. Report SPE1/RM/14, Ottawa, ON, Canada, 2000 (in French).
- [34] Ministère de l'environnement du Québec, Détermination de la toxicité létale CL₅₀-48h *Daphnia magna*. Method MA 500-D.mag 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, Québec, QC, Canada, 2000 (in French).
- [35] Y. Yavuz, A.S. Kaporal, Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium metal oxide electrode. J. Hazard. Mater. B136 (2006) 296-302.
- [36] X. Chen, G. Chen, Anodic oxidation of orange II on Ti/BDD electrode: variable effects. Sep. Purif. Technol. 48 (2006) 45-49.
- [37] D.W. Kirk, H. Sharifian, F.R. Foulkes, Anodic oxidation of aniline for waste water treatment. J. Appl. Electrochem. 15(2) (1985) 285-292.
- [38] A. Fernandes, M. Morao, M. Magrinho, A. Lopes, I. Concalves, Electrochemical oxidation of C.I. acid orange 7. Dyes Pigments 61 (2004) 287-296.
- [39] H. Sharifian, D.W. Kirk, Electrochemical oxidation of phenol. J. Electrochem. Soc. 133(5) (1986) 921-924.

- [40] N.B. Tahar, A. Savall, Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ti/PbO₂ anode. *J. Electrochem. Soc.* 145(10) (1998) 3427-3434.
- [41] C. Comninellis, Electrochemical treatment of wastewater containing phenol. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 70(4) (1992) 219-224.
- [42] J. Grimm, D. Bessarabov, R. Sanderson, Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination* 115 (1998) 285-294.
- [43] P. Drogui, S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard, A. Rambaud, Hydroxide peroxide production by water electrolysis: Application to disinfection. *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 877-882.
- [44] J.S. Latimer and J. Zheng, The sources, transport, and fate of PAHs in the marine environment, in *PAHs: An ecotoxicological perspective*, edited by Peter E.T Douden, John Wiley & Sons Ltd, England, 2003.
- [45] H. Stichnothe, A. Keller, J. Thöming, N. Lohmann, W. Calmano, Reduction of tributyltin (TBT) and other Organic pollutants of concern in contaminated sediments by means of an electrochemical oxidation. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 30(2-3) (2002) 87-93.
- [46] M. Panizza, C. Bocca, G. Cerisola, Electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. *Wat. Res.* 34(9) (2000) 2601-2605.
- [47] M.T. Alcàntara, J. Gomez, M. Pazos, M.A. Sanroman, Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant –electrochemical degradation. *Chemosphere* 70 (2008) 1438-1444.
- [48] T. Alcàntara, M. Pazos, C. Cameselle, M.A. Sanroman, Electrochemical remediation of phenanthrene. *Environ. Geochem. Health* 30 (2008) 89-94.
- [49] Comninellis C, C. Pulgarin Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂. *J Appl Electrochem* 23 (1993) 108-112.

- [50] Panizza M, M. Zolezzi, C. Nicolella Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. *J Chem Technol Biotechnol* 81 (2006) 225-232.

CHAPITRE 3

ELECTROLYTIC OXIDATION OF POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS FROM CREOSOTE SOLUTION USING Ti/IrO₂ AND Ti/SnO₂ CIRCULAR MESH ELECTRODES

Le Chapitre 3 est constitué de l'article suivant:

Lan-Huong Tran, Patrick Drogui, Guy Mercier and Jean-François Blais (2009) Electrolytic oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons from creosote solution using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular mesh electrodes. *Journal of Environmental Engineering (Division ASCE)*
Accepté pour publication le 11 février 2009.

3. ELECTROLYTIC OXIDATION OF POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS FROM CREOSOTE SOLUTION USING Ti/IrO₂ AND Ti/SnO₂ CIRCULAR MESH ELECTRODES

3.1 Abstract

The electro-oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in solution was investigated. Most of the PAHs compounds are toxic and hardly biodegradable, so that a chemical or physicochemical treatment is required. In this paper, we reported treatment of synthetic creosote oily effluent (COE) containing several PAHs by using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular or cylindrical mesh anode electrodes. COE was prepared with distilled water and a commercial creosote solution in the presence of an amphoteric surfactant (CAS). In addition to anode material, different operating parameters were investigated such as current density, reaction time, recycling flow rate and oxygen injection flow rate. The first series of experiments carried out in the recirculating batch reactor showed that circular Ti/SnO₂ electrode was found to be more effective in removing PAHs than circular or cylindrical Ti/IrO₂ electrodes. Current density and retention time played important roles for PAHs degradation efficiency, whereas circulation flow rate and oxygen injection slightly influenced the removal efficiency. Finally, the best and simplest operating conditions (82-84% of PAHs removal) determined for PAHs degradation in COE were obtained at a current density of 15 mA/cm² through 90 min of treatment with a recycling rate of 3.6 L/min but without O₂ injection in the close loop. Likewise, in the recirculating batch tests, PAHs decomposition exhibited behaviours of the first-order reaction with a rate coefficient (*k*) of 0.015 min⁻¹. The energy consumption was 7.5 kWh/m³. The second series of experiment using

successively batch and continuous treatment of COE shows that the percentage of PAHs degradation could be maintained above 80% up to 18 h of treatment, thereafter, removal efficiency decreased owing to the formation of organic substances on the electrodes surface.

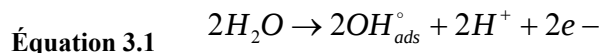
3.2 Introduction

Many industrial processes generate very toxic residual wastes or wastewaters that are hardly biodegradable and require a chemical or physicochemical treatment. Among these organic pollutants, there are polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), which are usually classified as priority pollutants of water due to their toxic xenobiotics and dangerous character for humans, plants, and animals (USEPA, 1987; Beltràn *et al.*, 1998; Zheng *et al.*, 2007). The presence of PAHs in water is due to different sources like pyrolysis of carbon, electrolysis with graphite electrodes (waste from aluminium industries), coke plant, creosote rubber or hydrocarbon synthesis from natural gas (Beltràn *et al.*, 1998; Deschesne, 1995). In particular, creosote is one of the important sources of PAHs release in the environment. Creosote is a distillate of coal tar (USEPA, 1984) and it is an excellent fungicide and insecticide (Betts, 1990). It is commonly used as wood preservative. Creosote-treated woods are widely used as railway sleepers and pole for the transport of electricity or for telephone lines and as exterior wood for use in garden (Becker *et al.*, 2001; Engwall *et al.*, 1999; Gouvernement of Canada, 1994; Ikarashi *et al.*, 2006). In natural environment, creosoted poles or sleepers are in contact with rainwater and moisture and water contained in the surrounding soil and may be responsible for severe pollution of ground water and surface water. Ikarashi *et al.* (2006) reported that creosote contaminated sites have been identified in Canada, United States, Greenland, Denmark, Sweden and the United

Kingdom. Creosote contains high quantities of PAHs. It is the reason for which creosote solution has been used in this study as a model solution containing PAHs.

The removal of PAHs from water is a difficult task due to their low concentration and refractory character but it can be achieved through some treatment methods, such as advanced chemical oxidation (Beltràn *et al.*, 1998; Flotron *et al.*, 2005; Goel *et al.*, 2003; Trapido *et al.*, 1995), electrochemical oxidation (Panizza *et al.*, 2006; Stichnothe *et al.*, 2005) or biological oxidation using micro-organisms (Juhasz and Naidu, 2000; Romero *et al.*, 1998). Advanced oxidation processes (AOPs) are often used for PAHs degradation (Goel *et al.*, 2003; Trapido *et al.*, 1995). The aim of AOPs (including, O_3/H_2O_2 , UV/O_3 , UV/H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{2+} etc.) is to produce the hydroxyl radical in water, a very powerful oxidant capable of oxidising a wide range of organic compounds with one or many double bonds. In spite of good oxidation of refractory organic compounds, the complexity of these methods (AOPs), high chemical consumption and relatively higher treatment cost constitutes major barriers in the field application (Martinez-Huitle and Ferro, 2006; Panizza and Cerisola, 2004).

Electrochemical oxidation treatment can be used as an alternate method for PAHs degradation. Electro-oxidation process opens new ways and can advantageously replace or complete already existing processes. There are two types of anodic oxidations that are indirect oxidation process and direct oxidation (Martinez-Huitle and Ferro 2006; Drogui *et al.*, 2007). The latter may be achieved through mineralization with hydroxide radical ($OH^\bullet$) produced by dimensionally stable anodes (DSA) having high oxygen overvoltage, such as SnO_2 , PbO_2 and IrO_2 (Comninellis, 1994; Comninellis and Pulgarin, 1991; Panizza *et al.* 2000). In fact, $OH^\bullet$ radicals are exclusively generated on the anode electrodes from the oxidation of water and organic compounds can be completely transformed or degraded by reaction with adsorbed $OH^\bullet$ radicals.



The indirect oxidation may be achieved through electrochemical generation of a mediator in solution (such as, HClO, HBrO, H₂O₂, H₂S₂O₈, and others) to convert toxic organics to a less harmful product by using graphite or noble metal anodes (Drogui *et al.* 2001; Rajeshwar and Ibanez 1997).

In this study, we reported batch and continuous treatment results of synthetic COE containing several PAHs by using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular or cylindrical mesh anode electrode. It is well-known that on such catalytic electrodes, hydroxyl radicals (OH[•]) are formed. Hydroxyl radicals are the most oxidative species and they have been shown to degrade many organic compounds, including PAHs. The main objective of the present study was to examine the feasibility of electro-oxidation process in treating creosote solution and to determine the best operating conditions to efficiently remove PAHs. The influence of operating parameters such as current density, reaction time, recycling flow rate and oxygen flow rate have been examined.

3.3 Experimental and methods

3.3.1 Creosote oily effluent

Commercially available creosote used in this study was provided by Stella-Jones Inc. (Montréal, QC, Canada). It was comprised of 50% of creosote and 50% (v/v) of petroleum hydrocarbons. The creosote effluent was prepared in a 100 mL glass-tank containing 30 g of oily-creosote in which 10 g of an amphoteric surfactant, CAS (Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Chemron, Ohio, USA) was added. Conditioning was carried out at a speed of 750 rpm for a period of time

of 24 h. Then, the suspension was transferred into a 20 L polypropylene tank containing 10 L of distilled water (final concentration = 3.0 g creosote/L). The resulting suspension constituted the synthetic creosote oily effluent (COE), which was then subjected to settling for at least 24 h in order to separate the insoluble and suspended solids before electrochemical treatment.

3.3.2 Electrolytic cells

Three cylindrical electrolysis cells (C_1 , C_2 and C_3), each having 2 L of capacity, were operated. The cells were made of PVC material with a dimension of 15 cm (height) x 14 cm (diameter) and all electrodes were presented in the form of expanded metal. The electrolytic C_1 was comprised of two concentric electrodes (Figure 3.1).

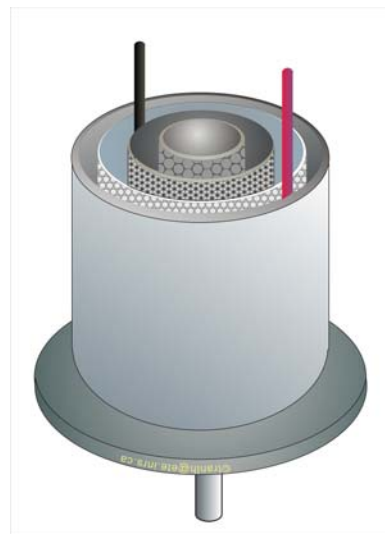
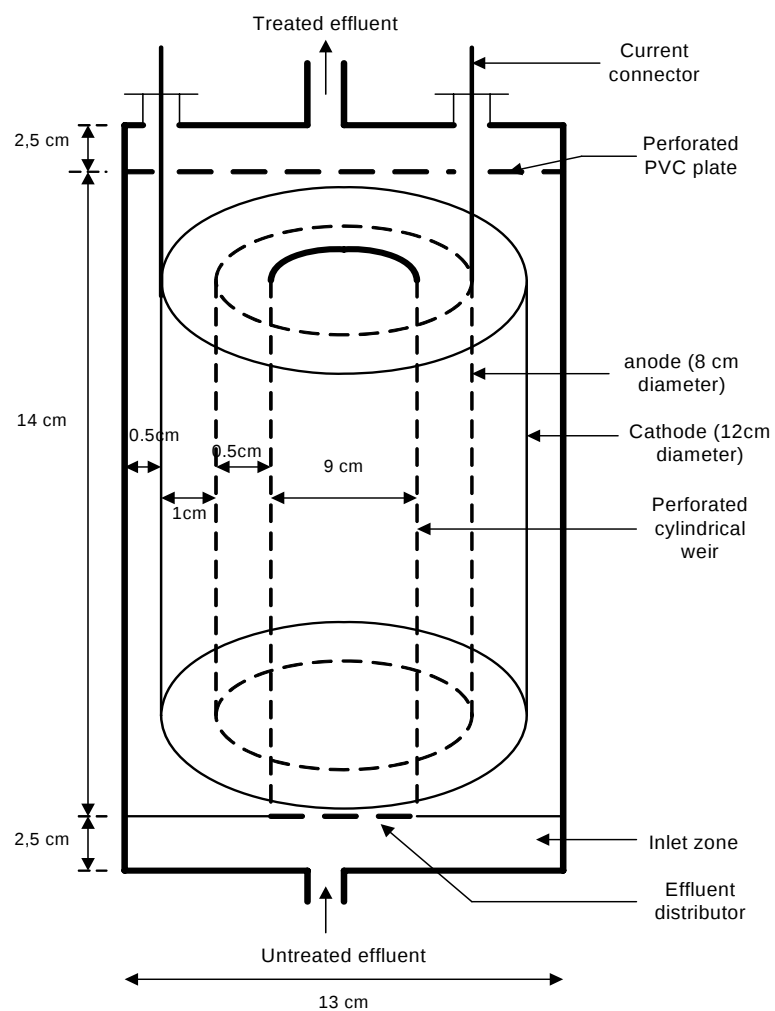


Figure 3.1 Configuration of electrolytic cells using cylindrical electrodes: C₁ (anode: Ti/IrO₂; cathode: Ti)

The cylindrical anode electrode (14 cm height x 10 cm diameter x 0.1 cm thick) was titanium coated with iridium oxide (Ti/IrO₂) having a solid surface area of 270 cm² and a void area of 170 cm². The cylindrical cathode electrode (14 cm height x 12 cm diameter x 0.1 cm thick) was made of titanium (Ti) having a solid surface area of 325 cm² and a void area of 202 cm². A perforated cylindrical weir (2 mm diameter of holes) made of PVC material, was placed in the centre of the C₁ cell and allowed uniformly distributing the effluent toward the concentric electrodes. Likewise, the cylindrical weir allowed wastewater to remain in the cell for a certain period. The weir had a diameter of 4.0 cm and a height of 14 cm.

By comparison, inside both electrolytic C₂ and C₃, the electrodes were circular disks (12 cm diameter) and titanium (Ti) was used as cathode with a solid surface area of 65 cm² and a void surface area of 45 cm² (Figure 3.2). Circular Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ electrodes were respectively used as anode electrode in C₂ and C₃ cells with a solid surface area of 65 cm² and a void surface area of 45 cm². The inter-electrode gap was 10 mm in the three electrolytic cells. The circular electrodes were supplied by Electrolytica Inc (Amherst, NY, USA), whereas the cylindrical electrodes were provided by Electech (Chardon, Ohio, USA).

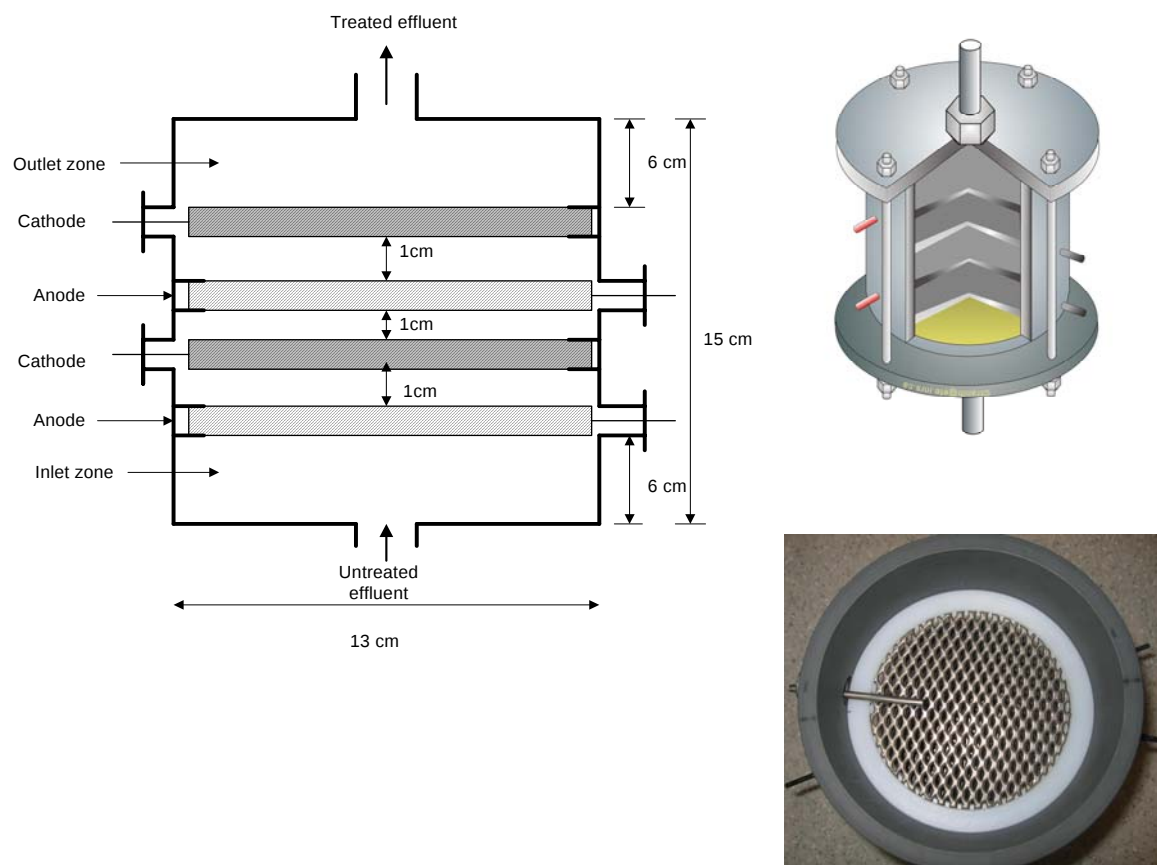


Figure 3.2 Configuration of electrolytic cells using circular electrodes: C₂ (anode: Ti/IrO₂; cathode: Ti) and Cell-3 (anode: Ti/SnO₂; cathode: Ti)

3.3.3 Experimental set-up and operation

The assays were carried out in a closed loop, depicted schematically in Figure 3.3. A one litre PVC reservoir (4), a centrifugal gear pump (6) and the electrolytic cell (1) (fully detailed in Figure 3.1 and Figure 3.2) constitute the loop. The first assays were conducted in batch recirculation mode with a flow of wastewater entering the bottom of the cell. The recycle flow rate (varying from 1.8 to 7.3 L/min) was measured using a flow-meter (13). It is worth noting that the recycle flow (Q_R), induced by the centrifugal pump maintained the liquid phase in

sufficient mixing. A needle valve (2) installed before a manometer (3) allowed controlling the hydrostatic pressure inside the cell. To be able to impose the desired liquid flow rate, a constant hydrostatic pressure of 0.2 PSI was imposed during the recirculating batch tests. The apparatus included oxygen injection (8) in the closed loop in order to favour the hydroxyl radical at anode electrode. The rate of oxygen injected was measured using a flow-meter (7). An oxygen probe (9) was connected to an oxymeter and installed in the pipe to measure dissolved oxygen concentration (8.0 to 20 mg/L) during electrolysis. The excess of oxygen was rejected out of the system by means of a venting pipe (10) fixed on the 1-litre PVC reservoir. At the start of each assay, the raw effluent was injected in the experimental unit by means of a funnel (14) installed in the pipe and connected to a peristaltic pump, which allowed adding a working volume of 4.5 L. An addition of sodium sulphate (0.5 g/L of Na_2SO_4) was necessary to increase the electrical conductivity. The electrochemical cells were operated under galvanostatic conditions, with current densities varying from 4.0 to 23 mA/cm^2 imposed during a period of treatment ranging from 10 to 180 min. Current densities were imposed by means of a DC power source, Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, ON, Canada) with a maximum current rating of 70 A at an open circuit potential of 40 V. During the experiments the pH was monitored but not controlled. While the experimental unit operated in continuous mode, valve 15 was closed, whereas valves 11 and 12 were opened. However, in the batch mode, valves 11, 12 and 15 were closed. Prior to continuous mode operation, the apparatus was initially operated in batch recirculation mode until the steady state for PAHs degradation was reached, followed by feeding the electrolytic cell with untreated and freshly creosote effluent by means of peristaltic pump. The inlet (Q_E) and outlet (Q_S) flow rates were quite the same and ranged between 50 and 100

mL/min. It is worth noting that during the continuous mode operation, the centrifugal pump was closed and the recycling flow (Q_R) was null.

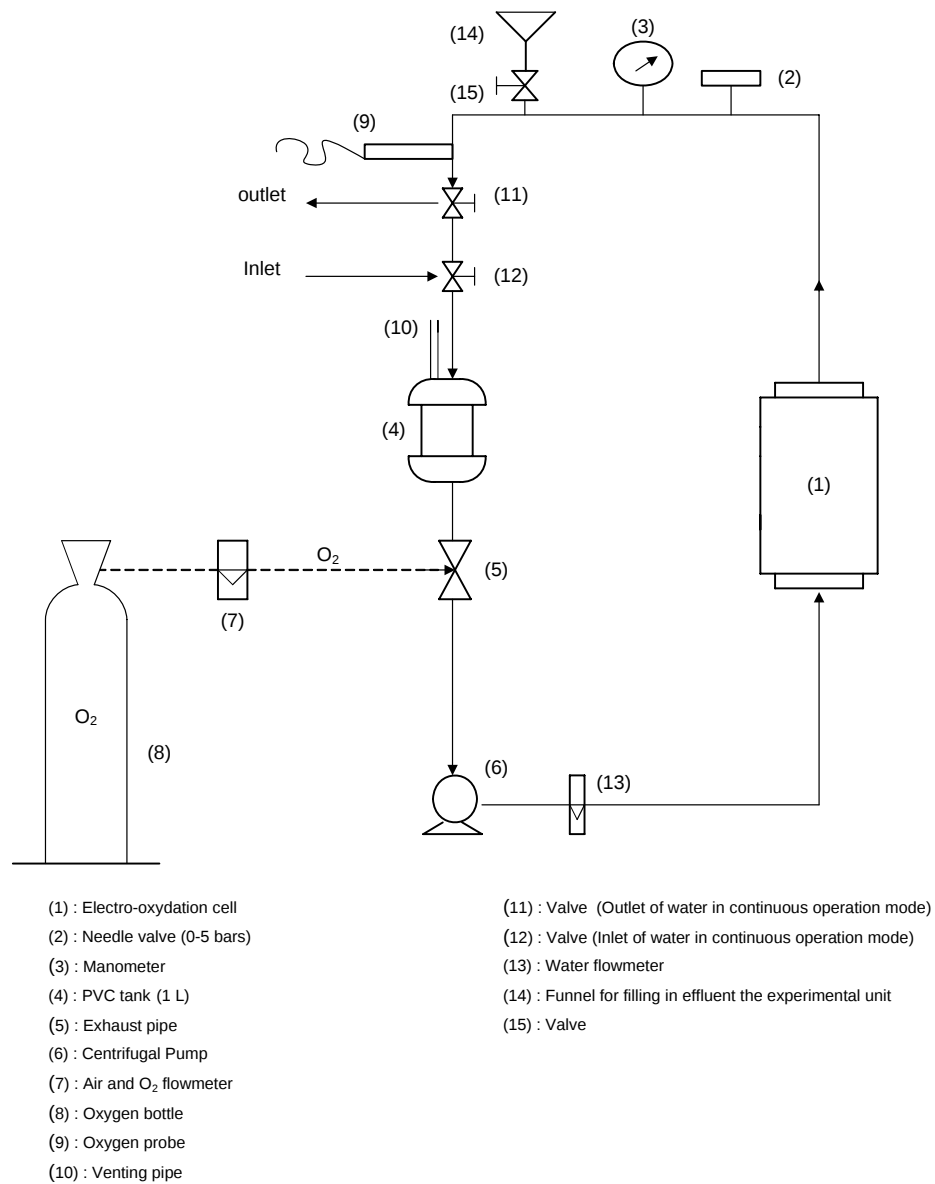


Figure 3.3 Schematic view of the electro-oxidation cell with a recirculation loop

3.3.4 Analysis

The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with Ag/AgCl reference cell. A conductivity meter (Oakton Model 510) was used to determine the ionic conductivity of the effluent.

Analyses of PAHs were carried out after extraction and purification on a solid phase using polypropylene-cartridges (Enviro-Clean sorbents, United Chemical Technology Inc.). The Enviro-Clean polypropylene-cartridge was successively conditioned by rinsing with 10 mL of dichloromethane (99.9% ACS reagent, EMD chemicals Inc., USA), 10 mL of methanol (99.8% reagent, Fisher Scientific, Canada) and 10 mL of distilled water. Subsequently, 500 mL of COE containing 10 mL of methanol was loaded onto the cartridge where it is entirely filtered drip. PAHs retained on the polypropylene-cartridge were then eluted with 10 mL of dichloromethane. After elution, the sample was transferred into a filter containing anhydrous MgSO_4 (EMD chemicals Inc., USA) in order to eliminate all traces of water, followed by evaporation of dichloromethane using a rotary evaporator (Büchi Rotavapor-R, Rico Instrument Co.). The extraction solution was diluted with dichloromethane, and a series of diluted solution (1 x 10 x 100) was prepared and analyzed. PAHs were quantified using a Perkin Elmer 500 gas chromatograph – mass spectrometry (GC-MS) on a VF-5MS-FS column (0.25 mm diameter, 30 m long and 0.25 μm film thickness). A polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) mixture containing 44 PAHs at a concentration of 1000 mg/L in dichloromethane-benzene (3:1) (Supelco, Canada) was used as a standard for PAHs. The PAHs standard solution was commercially available from Sigma Aldrich Canada Ltd (Oakville, ON, Canada).

3.4 Results and discussion

Initial characteristics of the COE are given in Table 3.1. 16 PAHs were investigated in the COE and were comprised of different number of aromatic rings (2-, 3-, 4-, 5- and 6-rings PAHs). From the Table 3.1, it can be seen that 3-ring PAHs (ACA, PHE, FLU, ANT, and ACN) were present in the highest concentration with a sum of 104 mg/L, followed by 4-rings PAHs (FLE, PYR, BAA and CHR) with a total concentration of 91 mg/L, and 2-rings-PAHs (NAP and MEN) with a sum of 41 mg/L. The lowest concentration of PAHs in COE were recorded for 5-rings PAHs (BJK, BAP and DAN) and for 6-rings PAHs (INP and BPR) with total concentrations of 10.1 and 0.9 mg/L, respectively. Effectiveness of electro-oxidation process in treating COE was evaluated by measuring the residual 16 PAHs concentrations.

3.4.1 Selection of electrolytic cell configuration and anode material

The primary objective of the preliminary screening tests was to verify the efficacy of PAHs degradation in COE. The assays were carried out using electrolytic cells made up of either Ti/IrO₂ or Ti/SnO₂ anode electrodes at current densities of 9.0 mA/cm² and 12 mA/cm² for 90 min.

Table 3.1 **Characterization of the creosote oily effluent**

Parameters		Means values and standard deviation
pH		6.0 ± 0.1
Conductivity (μS/cm)		322 ± 8
POR (mV)		213 ± 8
Temperature (°C)		20 ± 1
PAHs (mg/L)	Aromatic rings	
Naphthalene (NAP)	2	21.8 ± 3.8
2-Methyl-naphthalene (MEN)	2	18.8 ± 3.4
Acenaphtylene (ACN)	3	2.10 ± 0.5
Acenaphtene (ACA)	3	43.6 ± 17.5
Fluorene (FLU)	3	18.4 ± 2.0
Phenanthrene (PHE)	3	28.3 ± 5.8
Anthracene (ANT)	3	11.4 ± 3.9
Fluoranthene (FLE)	4	42.7 ± 19.8
Pyrene (PYR)	4	30.8 ± 10.9
Benzo(a)anthracene (BAA)	4	9.1 ± 3.8
Chrysene (CHR)	4	8.7 ± 3.2
Benzo(b,j,k)fluoranthene (BJK)	5	5.8 ± 1.9
Benzo(a)pyrene (BAP)	5	3.5 ± 1.5
Dibenzo(a,h)anthracene (DAN)	5	0.8 ± 0.3
Indeno(1.2.3-c,d)pyrene (INP)	6	0.3 ± 0.2
Benzo(ghi)perylene (BPR)	6	0.6 ± 0.3
Σ PAHs		247 ± 65

Table 3.2 Treatment of creosote oily effluent using different electrolytic cells

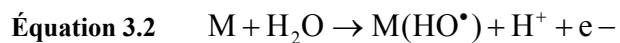
Parameters	Electrolytic cells					
	C ₁		C ₂		C ₃	
Anodic current density (mA/cm ²)	9	12	9	12	9	12
Current intensity (A)	2.4	3.2	1.2	1.6	1.2	1.6
Anode electrode	Ti/IrO ₂	Ti/IrO ₂	Ti/IrO ₂	Ti/IrO ₂	Ti/SnO ₂	Ti/SnO ₂
Cathode electrode	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti	Ti
Geometric form	concentric	concentric	circular	circular	circular	circular
Recycling rate (L/min)	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
Treatment time (min)	90	90	90	90	90	90
Average voltage (V)	7.4	9.5	7.1	9.7	9.8	10.5
Initial pH	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Final pH	6.9	7.1	7.8	7.3	7.3	7.5
Energy cons. (kWh/m ³)	6.14	9.50	3.09	5.54	4.33	6.00
Energy cost (\$/m ³)	0.37	0.57	0.19	0.33	0.26	0.36
Electrolyte cost (\$/m ³)	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14
Total cost (\$/m ³)	0.52	0.72	0.33	0.48	0.40	0.50
Σ PAHs (before treatment)	146	140	146	146	155	155
Σ PAHs (after treatment)	43.0	33.4	27.9	28.0	44.5	32.2
Removal (%)	67.3	73.5	79.8	78.0	74.8	82.4

Table 3.2 presents initial and final conditions of each test as well as PAHs degradation rates obtained during treatment using different electrolytic reactors, C₁, C₂ and C₃. The initial pH was around 6.0, whereas at the end of the treatment the values varied from 6.9 to 7.8. The power consumption has been evaluated between 3.09 and 9.50 kWh/m³, and the highest consumption

was obtained for C_1 (6.14 and 9.50 kWh/m³) comprising of cylindrical electrodes. This was mainly due to higher current intensities imposed to reach the desired current densities with regard to high surface area of cylindrical anode in the C_1 . For instance, for the same current density of 9.0 mA/cm² and the same nature of electrode of Ti/IrO₂ imposed (comparison between C_1 and C_2), the current intensities required were 2.4 A and 1.2 A, respectively, whereas the average voltage was around 7.1 or 7.4 using either the C_1 or the C_2 . However, considering the energy consumption, it can be seen that the electrical energy (6.14 kWh/m³) using C_1 was approximately twice higher than that (3.09 kWh/m³) recorded with C_2 . This confirms that the parameters that influenced the energy consumption during assays using C_1 and C_2 is the current intensity and hydrodynamic conditions. The efficacy of the electro-oxidation process in terms of PAHs removal from COE using different electrolytic cells was in the following order: C_3 (75 to 82%) $\geq$ C_2 (78 and 80%) $>$ C_1 (67 to 74%). In fact, the electrolytic cells (C_2 and C_3) including circular electrodes were more effective than the other one comprised of cylindrical electrodes. Considering both electrolytic cells (C_1 and C_2) for which the same material anode electrode (i.e., Ti/IrO₂) was used, it can be seen that the PAHs removal yields (80 and 78%, respectively) using the C_2 were better than those recorded (67 and 74%, respectively) using the C_1 while imposing respectively 9.0 and 12 mA/cm² of current densities. This can be attributed to the different hydrodynamic conditions (or mass transfer coefficient) imposed inside the cells. It is well-known that, hydrodynamic conditions inside the reactors are greatly linked to the cell configuration or cell design (Kim *et al.* 2003; Rajeshwar and Ibanez, 1997; Wendt and Kreysa, 2001; Chen, 2004). Indeed, in the direct anodic oxidation, the oxidation of pollutants occurs heterogeneously. Pollutant must be transported to the electrode surface first, and then be oxidized there owing to hydroxyl radical formation (OH[•]) (Drogui *et al.*, 2001; Grimm *et al.*, 1998; Martinez-Huitle and

Ferro, 2006). In the C₂, the liquid arrived rapidly and directly on the anode material and passed through the cathode material, followed by the circulation through a second anode and cathode electrodes. By comparison, in the C₁ comprised of cylindrical electrodes, the liquid firstly arrived in the centre of the cell inside a perforated cylindrical weir, before being distributed gradually and successively toward the anode and cathode electrodes. From the hydrodynamic descriptions (mentioned above), it is believed that the mass transfer between electrode and electrolyte was better inside the C₂, resulting in an increase in PAHs oxidation rates by comparison to the C₁. On the other hand, in view of putting into evidence the influence of anode electrode material on PAHs removal from COE, additional experiments were conducted by using Ti/SnO₂ circular electrodes (C₃). The hydrodynamic conditions and the configuration of the C₂ and C₃ were the same; all parameters were kept constant with the exception of the anode material. For the relatively high current density of 12 mA/cm² imposed, the highest yield of PAHs degradation (82.4%) was recorded using Ti/SnO₂ anode electrode installed in the C₃ in comparison to 78% PAHs removal obtained with Ti/IrO₂ anode using the C₂ for the same current density imposed. As reported by Comninellis and Nerini (1995), Comninellis (1992) and Feng *et al.* (2003), tin oxide is one of the noble metal oxides having a better performance for organic compounds degradation in comparison to traditional electrodes (Pt, IrO₂ and RuO₂). This is attributed to the highly crystalline nature of tin oxide, which catalyzes the reaction of electrochemical oxidation (Comninellis, 1992). In fact, the nature of the electrode material strongly influences both the selectivity and the efficiency of the direct oxidation process. Based on the Comninellis model, two types of anode electrodes can be distinguished: *actives electrodes* and *non-active electrodes* (Comninellis, 1994). In both cases, the first reaction (Equation 3.2) occurring in the direct

oxidation process is the oxidation water molecules leading to the formation of adsorbed hydroxyl radicals:



Indeed, with *active electrodes* there is a strong interaction between the electrode (M) and the hydroxyl radical (HO*). Adsorbed hydroxyl radicals may interact with the anode, forming a so-called higher oxide MO (Equation 3.3):



Using such electrodes, the redox couple MO/M acts as a mediator in the oxidation of organic pollutants R (present in aqueous solution). This reaction is in competition with the side reaction of oxygen evolution, which is due to the chemical decomposition of the higher oxide:

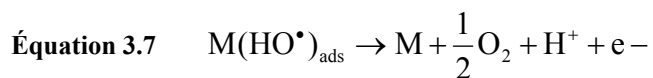


It is to be noted that the oxidative reaction with the surface redox couple MO/M is much more selective than the reaction directly involving hydroxyl radicals (Martínez-Huitle and Ferro, 2006; Martínez-Huitle and Brillas, 2008).

In contrast, with a *non-active electrode*, weak interactions exist between hydroxyl radical and the surface, so that the oxidation of organics is mediated by hydroxyl radical and may results in fully oxidized reaction products such as follows:



Where "x" and "y" are the stoichiometric coefficients. This reaction is in competition with the side reaction of the anode discharge of these radicals to oxygen.



Several authors argue that, direct oxidation by Ti/IrO₂ anodes occurs through the formation of a higher oxide M-O_{x+1} in the lattice rather than hydroxyl radicals owing to a higher adsorption enthalpy of the M-OH (Kapalka *et al.*, 2008; Martínez-Huitle and Ferro, 2006; Martínez-Huitle and Brillas, 2008). By comparison, on Ti/SnO₂ anodes, hydroxyl radicals play an important role due to the weak interaction between the hydroxyl and the electrode surface. As a general rule, the weaker the interaction, the higher is the anode reactivity for organics oxidation. This difference in the two types of electrodes (Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂) explains the difference observed in the

direct oxidation efficiency recorded. Finally, the C₃ including circular Ti/SnO₂ anode was selected for the next experiments.

3.4.2 Recirculation batch tests using Ti/SnO₂ circular mesh anode

In order to determine economical and better conditions for PAHs degradation in COE, several batch electro-oxidation assays were performed using the C₃ containing circular Ti/SnO₂ anode electrode. Major operating conditions such as current density, retention time, recycling flow rate and oxygen flow rate in the close loop were investigated.

3.4.2.1 *Influence of applied current density*

One of the main factors affecting the electrochemical oxidation efficiency is the current density. Current densities were obtained by dividing each current by the corresponding total anode area. The effect of current density on PAHs degradation is shown in Table 3.3. This table indicates the initial untreated COE and residual PAHs concentrations after treatment while imposing different current densities (4.0, 9.0, 12, 15 and 23 mA/cm²) for 90 min at a recycling flow rate of 3.6 L/min. The residual PAHs concentrations recorded at the end of the treatment varied from 52 to 26 mg/L compared to 155 mg/L measured in untreated COE. PAHs degradation increased with current density in the range of 4.0 to 15 mA/cm². The largest PAHs oxidation was observed at 15.0 mA/cm². However, when a current intensity of 23 mA/cm² was imposed, the PAHs removal slightly decreased. Indeed, the increase of current intensity above 15.0 mA/cm² further induced parasitic reactions such as water electrolysis, favouring the oxygen evolution reaction

(principal competitive reaction with the electro-oxidation of the organic pollutants), which disturbed PAHs oxidation on anode electrodes.

Table 3.3 PAHs concentration (mg/L) before and after treatment using experimental C₃ (Ti/SnO₂) operated at different current densities*

PAHs	Control	Current density (mA/cm ²)				
		4.0	9.0	12	15	23
NAP	17.7	3.65	3.99	2.35	1.73	2.34
MEN	14.3	3.18	2.05	2.02	1.73	1.62
CAN	1.46	0.38	0.25	0.21	0.17	0.17
ACA	19.8	7.72	5.92	4.91	3.91	4.12
FLU	16.6	6.34	4.80	4.14	3.34	3.35
PHE	35.6	13.5	10.1	8.28	6.74	7.63
ANT	6.76	1.71	1.36	1.05	0.78	0.78
FLE	14.9	6.13	5.48	3.85	3.59	3.33
PYR	15.8	5.02	4.53	3.01	2.43	2.43
BAA	4.16	1.33	1.25	0.80	0.46	0.60
CHR	4.35	1.31	1.24	0.77	0.43	0.59
BJK	3.27	0.88	0.92	0.48	0.28	0.35
BAP	1.78	0.36	0.33	0.22	0.11	0.14
DAN	0.13	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01
INP	0.50	0.14	0.12	0.07	0.06	0.05
BPR	0.31	0.09	0.08	0.05	0.04	0.03
Σ PAHs (mg/L)	155	51.7	42.4	32.2	25.8	27.5
Removal (%)	-	70.5	74.8	82.4	86.9	86.2

* Operating conditions: treatment time = 90 min, recycling rate = 3.6 L/min.

3.4.2.2 Influence of reaction time

Figures 3.4, 3.5 and 3.6 show the results of electrolysis of COE for various retention times (10 to 180 min). It can be observed that the pH of COE first increased and then remained quite stable around pH 6.8 (compared to the original value of 5.8) until the end of experiment. These changes

can be justified in terms of anodic and cathodic processes that develop in the cell. On the cathode electrode, the main reaction is the water electrolysis which generates hydroxyl ions and induces an increase of the pH. On the anode electrode several reactions take place simultaneously. The main reaction is the oxidation of organic matter. Generally, the first stages in electro-oxidation processes are the formation of carboxylic acid in addition to proton formation owing to water oxidation. These acidic compounds compensate the cathodic hydroxyl ion generation rate. The cell potential decreases slightly during the electrolysis and then remains constant (around 10.5 V). This fact could be explained in terms of the increase of the ionic conductivity due to oxygen evolution at the anode and hydrogen evolution at the cathode that simultaneously generate ions in solution. Another reason for the increase in conductivity was the increase in temperature during the experimental run, since cooling of the system was not applied. For instance, at the end of the electrolysis, the temperatures of COE ranged between 23°C and 28°C, compared to the initial value of 21°C. The behavior of electrochemical oxidation of PAHs is presented in Figure 3.5. PAHs removal increases to 92% with the reaction time elapsed 180 min. From Figure 3.6, it can be seen that the decomposition of PAHs followed first order kinetics. Therefore, the reaction rate constant “k” could be calculated from the slope value of the plot (t) versus $-\ln(C/C_0)$.

Équation 3.8
$$- \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k.t$$

Where “ C_0 ” is the initial concentration of PAHs, “ C ” the concentration of PAHs at time t , “ t ” the reaction time, and “ k ” is the first order reaction rate constant (t^{-1}). As shown in Figure 3.6, the

first order decomposition reaction rate constant of PAHs by the electrochemical oxidation was 0.015 min^{-1} and the mass transport coefficient (k_m) was 0.62 m s^{-1} . It is interesting to compare the constant rate of PAHs degradation in COE with those obtained under different experimental conditions. The rate constant of organic degradation has been determined by Kim et al (2003) while studying electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol (PVA) using titanium coated with ruthenium oxide (Ti/RuO₂). The constant rate decreased from 0.0162 min^{-1} to 0.0021 min^{-1} while increasing initial PVA concentration from 33 to 2400 mg/L. The smaller the initial PVA concentration, the faster it could be removed from solution by anodic oxidation. It can be seen that, the kinetic rate constant determined in the present study (0.015 min^{-1}) was quite similar to that measured (0.0162 min^{-1}) by Kim *et al.* (2003) while imposing the lowest concentration of 33 mg/L of PVA, although the experimental conditions were different. For instance, in the present study a current density of 15 mA/cm^2 was imposed, whereas Kim *et al.* (2003) imposed a current density of 1.34 mA/cm^2 , which was 10 times lower. For the same kinetic constant rate, high current density was required in treating CEO probably due to the fact that PAHs in COE was more difficult to oxidize than PVA.

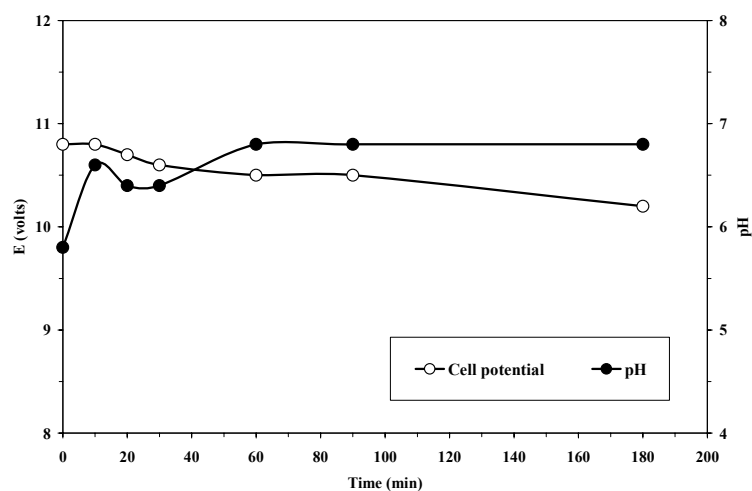


Figure 3.4 Variation of cell potential and pH with the reaction time using the electrochemical C_3 during the recycling batch tests (operating conditions: current density: 15 mA/cm^2 , recycling rate: 3.6 L/min)

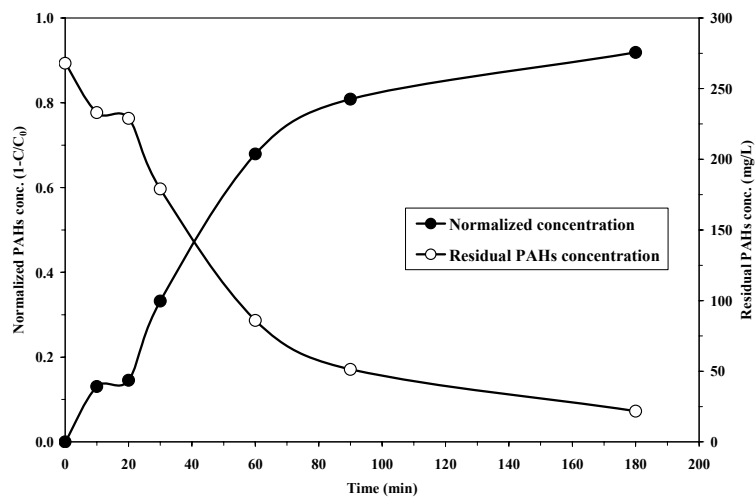


Figure 3.5 Variation of residual PAHs and yields of PAH degradation with the reaction time using the electrochemical C_3 during the recycling batch tests (operating conditions: current density: 15 mA/cm^2 , recycling rate: 3.6 L/min)

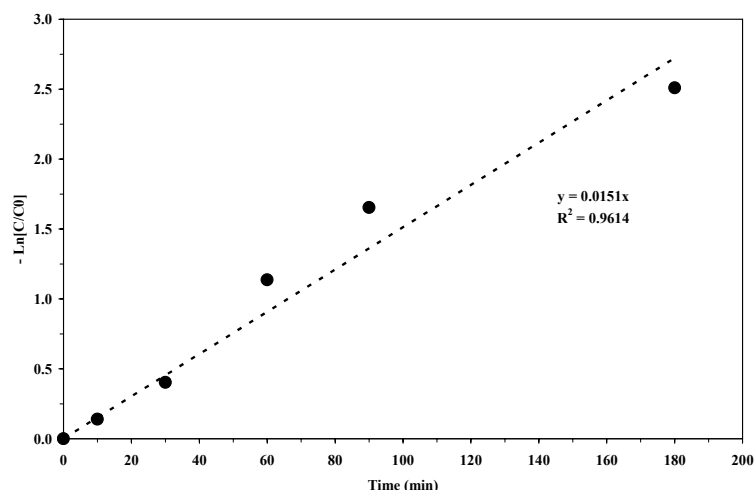


Figure 3.6 First-order relationship of PAH degradation by electrochemical oxidation using the C₃ during the recycling batch tests (operating conditions: current density: 15 mA/cm²; recycling rate: 3.6 L/min)

3.4.2.3 Influence of recycling flow rate

Due to Joule effect, the temperature of the liquid can increase dramatically due to low flow rates in the cell and excessive electricity consumption. Recirculating waste could be absolutely necessary for efficient treatment. Experiments were conducted at constant current density (15 mA/cm²) for different recycling flow rates (1.8, 2.7, 3.6, 5.4 and 7.3 L/min) during a period of treatment of 90 min. Degradation efficiency increased slightly (from 81 to 85%) as recycling flow rate increased from 1.8 to 5.4 L/min, as shown in Table 3.4. A maximum for PAHs degradation of 85% was observed at 5.4 L/min. Higher recycling flow rate decreases the thickness of the diffusion layer, which may results in a higher removal rate. These results can be compared to those obtained by Nagata *et al.* (2006) while treating different effluents containing endocrine disrupting chemicals (17 β -estradiol, biphenol, pentachlorophenol, dichlorophenol,

etc.) using electro-oxidation process with a three-dimensional electrode system. They observed that removal efficiency increased from 60 to 90% as the recycling flow rate increased from 0.1 to 0.8 L/min. However, in our experiment conditions, while increasing the recirculation rate to 7.3 L/min, degradation efficiency decreased to 81%. It is worth noting that an increase in the recirculation rate is accompanied by higher velocity in the cell and shorter residence times. For instance, a linear velocity of 0.71 cm/s was imposed for 7.4 L/min compared to 0.55 cm/s measured for 5.4 L/min. It is believed that from a certain level of the linear velocity imposed, the fluid did not sufficiently remain inside the cell, so that the degradation efficiently decreased. Thus, a recycling flow rate of 3.6 L/min was selected for the next step of the experiments, as PAHs degradation efficiency was quite similar to that at 5.4 L/min.

Table 3.4 PAHs concentration (mg/L) before and after treatment using experimental C₃ (Ti/SnO₂) operated at different recycling flow rates*

PAHs	Control	Recycling rates (L/min)				
		1.8	2.7	3.6	5.4	7.3
NAP	26.7	5.36	5.27	4.28	4.02	3.89
MEN	22.8	4.36	3.82	3.65	3.54	4.43
CAN	2.30	0.36	0.34	0.32	0.30	0.39
ACA	63.6	14.3	12.9	12.3	11.5	14.9
FLU	18.7	4.21	4.17	4.02	3.73	3.75
PHE	20.4	2.30	1.88	1.75	1.65	2.18
ANT	10.4	2.30	1.88	1.87	1.65	2.18
FLE	59.5	10.7	8.63	8.29	8.03	10.0
PYR	35.9	8.25	6.75	6.33	6.25	7.82
BAA	9.69	1.73	1.41	1.38	1.36	1.64
CHR	9.59	1.65	1.36	1.31	1.29	1.57
BJK	5.89	1.02	0.87	0.84	0.80	1.00
BAP	3.10	0.50	0.44	0.42	0.41	0.51
DAN	0.25	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03
INP	0.70	0.15	0.14	0.14	0.15	0.23
BPR	0.50	0.12	0.11	0.10	0.09	0.12
Σ PAHs (mg/L)	290	57.3	50.0	47.0	44.8	54.7
Removal (%)		81.2	83.5	84.3	85.0	81.2

* Operating conditions: current density = 15 mA/cm², treatment time = 90 min.

3.4.2.4 Influence of injection of oxygen in a close loop

It is worth underlining that the results discussed above were obtained without any oxygen injection in the close loop. Then, some experiments have been carried out for different oxygen flow rates (5, 10 and 20 mL O₂/min) injected in the close loop and compared with a control assay without O₂ injection. The interest of continuously injecting oxygen in the system was to gradually saturate the liquid in oxygen and be able to further generate radical species (OH°) or oxidants (such as ozone, O₃) capable of enhancing PAHs degradation. It has been already demonstrated by several authors that ozone could be formed during electrolysis of water using

high oxygen overvoltage anodes (Foller and Tobias, 1982; Tatapudi and Fenton, 1993; Wabner and Grambow, 1985). The results are presented in Table 3.5. The initial PAHs concentration measured in the untreated COE was 264 mg/L. While injecting oxygen in the close loop, residual PAHs concentrations varied from 31.2 to 52.9 mg/L. By comparison, a residual PAHs concentration of 40.5 mg/L was recorded during the assay without O₂ injection (control assay). A maximum for PAHs degradation efficiency (88%) was observed at 5 mL O₂/min. While the oxygen flow rate increased to 10 mL/min, no significant effect was observed by comparison with the assay carried out without oxygen injection (83% of PAHs was removed). However, for 20 mL O₂/min imposed, a negative effect was recorded, PAHs degradation efficiency decreased to 79%. This can be due to the fact that high oxygen flow rates may favor hydrophobic conditions inside the cell, so that the reaction at the electrodes were hampered or disturbed. As this operating parameter had moderately significant effect, oxygen injection in the close loop was not pursued.

Finally, the best operating conditions retained for PAHs degradation in COE were as followed: the utilization of the C₃ containing circular electrode comprised of Ti/SnO₂ anode operated at a current density of 15 mA/cm² through 90 min of treatment with a recycling rate of 3.6 L/min in the presence of 500 mg Na₂SO₄/L (used as electrolyte support) but without O₂ injection the close loop.

Table 3.5 PAHs concentration (mg/L) before and after treatment using experimental C₃ (Ti/SnO₂) operated at different oxygen flow rates*

PAHs	Raw effluent	Control (without O ₂ injection)	Oxygen flow rates (mL/min)		
			5	10	20
NAP	18.9	4.59	5.87	7.57	8.53
MEN	18.0	2.41	2.35	3.14	3.83
CAN	2.41	0.36	0.36	0.45	0.54
ACA	48.8	6.39	5.07	7.43	8.71
FLU	16.7	3.34	3.24	3.01	3.79
PHE	23.8	2.14	1.87	2.12	2.67
ANT	13.8	2.14	1.17	2.12	2.67
FLE	53.0	7.65	4.77	7.11	8.47
PYR	35.4	5.37	3.38	5.09	6.20
BAA	10.3	1.88	1.00	1.75	2.25
CHR	10.2	1.82	0.96	1.67	2.14
BJK	6.78	1.36	0.63	1.24	1.88
BAP	3.45	0.71	0.32	0.65	0.90
DAN	0.60	0.06	0.06	0.02	0.06
INP	0.84	0.17	0.07	0.18	0.21
BPR	0.63	0.11	0.05	0.12	0.10
Σ PAHs (mg/L)	264	40.5	31.2	43.7	52.9
Removal (%)		83.5	88.2	82.8	78.7

* Operating conditions: current density = 15 mA/cm², treatment time = 90 min, recycling rate = 3.6 L/min.

3.4.3 Efficacy and reproducibility of batch electro-oxidation treatment of creosote effluent

It was now important to determine whether the results of these tests are reproducible or not. For that, the optimal assay (determined in terms of effectiveness and cost) was repeated in triplicate to verify the effectiveness and reproducibility of electro-oxidation performance in treating COE.

Table 3.6 compares the untreated and treated-effluents by electro-oxidation. An average value of total PAHs concentration of 292 ± 24 mg/L was measured in untreated effluent. It was found that ACA (59.5 ± 5.1 mg/L), FLE (55.0 ± 3.1 mg/L), PYR (38.3 ± 2.2 mg/L) and PHE (24.5 ± 3.6 mg/L) were present in the highest concentrations (3 to 4-rings PAHs). In contrast, the compounds having 5 and 6-rings PAHs were represented in the lowest concentrations: INP (0.42 ± 0.21 mg/L), DAN (0.96 ± 0.28 mg/L) and BPR (0.71 ± 0.22 mg/L). By comparison, the application of electrochemical oxidation reduced the total concentration of PAHs to an average value of 50.5 ± 4.3 mg/L. The yield of PAHs removal had a mean value of 81.6% with a standard deviation of 2.2, which means that it can be considered as constant with 4.3% accuracy. The compounds initially represented in the highest concentrations in untreated-effluent were effectively oxidized. The residual concentrations of these PAHs were as following: ACA (9.10 ± 0.39 mg/L), FLE (8.94 ± 0.70 mg/L), PYR (6.78 ± 0.52 mg/L) and PHE (3.78 ± 0.42 mg/L). It is worth noting that these residual concentrations were obtained with a percentage of accuracy inferior to 4.0%, consequently, they can be considered as constant. It corresponded to PAHs degradation rates of 85, 84, 82 and 84%, respectively.

Table 3.6 PAHs concentration before and after treatment using experimental C₃ (Ti/SnO₂) and the optimal conditions*

PAHs	Effluent		Degradation (%)
	Untreated	Treated	
NAP	23.5 ± 0.8	4.86 ± 0.20	79.3 ± 0.4
MEN	20.5 ± 0.5	3.26 ± 0.12	84.0 ± 0.8
CAN	2.46 ± 0.18	0.39 ± 0.03	84.3 ± 0.5
ACA	59.5 ± 5.1	9.10 ± 0.39	84.7 ± 0.9
FLU	19.1 ± 1.1	3.90 ± 0.51	79.6 ± 3.4
PHE	24.5 ± 3.6	3.78 ± 0.42	84.5 ± 0.6
ANT	14.3 ± 1.7	2.89 ± 0.74	79.8 ± 4.5
FLE	55.0 ± 3.1	8.94 ± 0.70	83.7 ± 1.4
PYR	38.3 ± 2.2	6.78 ± 0.52	82.2 ± 2.3
BAA	11.4 ± 1.7	2.12 ± 0.14	81.1 ± 3.3
CHR	10.8 ± 1.1	2.11 ± 0.31	80.5 ± 1.9
BJK	6.99 ± 0.95	1.28 ± 0.10	81.4 ± 3.8
BAP	4.13 ± 1.23	0.83 ± 0.11	79.2 ± 3.2
DAN	0.96 ± 0.28	0.18 ± 0.03	80.5 ± 2.7
INP	0.42 ± 0.21	0.07 ± 0.02	83.0 ± 2.9
BPR	0.71 ± 0.22	0.16 ± 0.05	77.7 ± 0.7
Σ PAHs (mg/L)	293 ± 24	50.5 ± 4.3	-
Removal (%)	-	81.6 ± 2.2	-

* Operating conditions: current density = 15 mA/cm², treatment time = 90 min, recycling rate = 3.6 L/min, without oxygen injection.

3.4.4 Combining successively batch and continuous electro-oxidation treatment of creosote oily effluent

Three sets of experiments were performed to evaluate the performance of the electro-oxidation process while combining successively batch and continuous mode operations. During these assays, a constant current density of 15 mA/cm² was imposed for various inlet flow rates (50, 75 and 100 mL/min). The experimental conditions are summarized in Table 3.7. For the first set of experiments, the electrochemical system was previously maintained in the recirculating batch

test (run A, 3.6 L/min of recycling flow rate) for 90 min, followed by the continuous mode operation (runs B to F) by imposing a constant inlet flow rate at 50 mL/min, which corresponded to 90 min of HRT (hydraulic retention time). By comparison, during the second set of experiment (runs H to K) 60 min of HRT was imposed in continuous mode operation by imposing a constant inlet flow of 75 mL/min, whereas the system was previously maintained in the recirculating batch test (run G, 3.6 L/min of recycling flow rate) for 90 min. Similarly to the 1st and 2nd set of experiments, a recirculating batch test (run L) was carried out prior to continuous mode operation (runs M to O) during the third set of experiment where 45 min of retention time (100 mL/min of inlet flow rate). The interest of imposing recirculating batch tests (Runs A, G and L) was to maintain initially a steady state inside the cell prior to start the continuous run tests. The results are presented in Table 3.7. This table compares sum of PAHs concentration measured in the inlet solution versus those recorded in the outlet solution. As expected, the best performance of the electrolytic C₃ operated in continuous mode was obtained while a HRT of 90 min was imposed. Residual PAHs concentration varied from 19.1 to 34.4 mg/L compared to 150 mg/L of PAHs continuously injected inside the electrochemical system. By comparison, while decreasing HRT (60 or 45 min), residual PAHs concentration increased rapidly and residual concentrations up to 80 and 90 mg/L could be recorded in the outlet solution (compared to 176 mg/L injected in the system).

Table 3.7 **Combining batch and continuous mode operations for the treatment of creosote oily effluent using experimental C₃ (Ti/SnO₂)**

Experimental runs	Operating mode	Current density (mA/cm ²)	Recycling flow rate (L/min)	Inlet flow rate (mL/min)	Outlet flow rate (mL/min)	Retention time (min)	Treatment time (min)	Σ inlet (mg/L)	PAH conc.	Σ outlet (mg/L)	PAH conc.
A	Batch	15	3.6	0.0	0.0	90	90	150		30.2	
B	Continuous	15	0.0	50	50	90	60	150		25.4	
C	Continuous	15	0.0	50	55	90	300	150		19.1	
D	Continuous	15	0.0	50	55	90	360	150		21.2	
E	Continuous	15	0.0	50	54	90	1080	150		23.5	
F	Continuous	15	0.0	50	52	90	1440	150		34.4	
G	Batch	15	3.6	0.0	0.0	90	90	176		27.6	
H	Continuous	15	0.0	75	75	60	60	176		38.1	
I	Continuous	15	0.0	75	77	60	360	176		40.8	
J	Continuous	15	0.0	75	76	60	720	176		60.2	
K	Continuous	15	0.0	75	76	60	1080	176		80.0	
L	Batch	15	3.6	0.0	0.0	90	90	176		26.6	
M	Continuous	15	0.0	100	100	45	60	176		65.7	
N	Continuous	15	0.0	100	100	45	360	176		84.5	
O	Continuous	15	0.0	100	100	45	720	176		90.2	

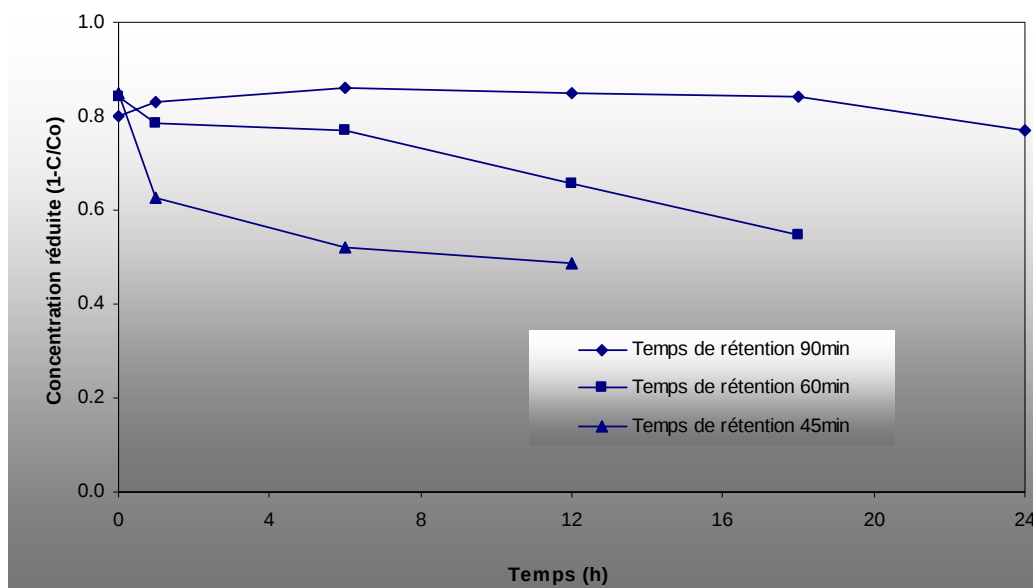


Figure 3.7 Variation of normalized concentration with the reaction time using the electrochemical C_3 during continuous mode operation at different HRT (operating conditions: current density: 15 mA/cm^2). Values reported after a period of time equal to three HRT

Figure 3.7 represents the change in PAHs degradation with reaction time for various HRT. The values reported correspond to the values obtained after a period of time equal at least to three HRT (i.e. when the initial effluent electrolyzed in the recirculating batch test was completely replaced by freshly effluent). The percentage of PAHs oxidized remained in a steady state (around 85%) for a long period of time (from 300 to 1200 min), then slightly decreased to 79% of total PAHs removal. The slight decrease of degradation efficiency can probably be due to the formation of organic substances on the electrode surface that reduce its electrode active surface. Nagata *et al.* (2006) analyzed the electrode surface (Ti/Pt anode electrode) before and after the continuous electrochemical by using X-ray photoelectron spectrometry (XPS). Before treatment, a big Pt peak, a small oxygen and carbon were observed, translating to the fact that electrode surface was

comprised a clean Pt. However, after treatment a big carbon peak was observed instead of the Pt peak, meaning that the electrode surface was covered with organic substances that were formed during the treatment of organic-containing effluent. A similar behaviour has been observed for the oxidation of other aromatic compounds (Panizza and Cerisola, 2008; Gherardini *et al.* 2001; Iniesta *et al.* 2001; Canizares *et al.* 2004). From Figure 3.7, it can be seen that PAHs degradation efficiency decrease rapidly using 60 min of HRT (with a relatively high slope). Degradation efficiency passed from 77% to 54% between 360 min and 1080 min of treatment period. In fact, the formation of organic substances on the electrode surface increased while HRT decreased to 60 min. Otherwise, while further decreasing HRT, the percentage of PAHs degradation was low, but it remained quite stable around 50%, meaning that the process of the formation of organic substances on the electrode surface decreased owing to a relatively high linear velocity of liquid. In all case, during continuous treatment, the electrode surface can be easily covered with organics dependently on HRT imposed. This situation may affect the treatment performance in a long term experiment. To overcome this process, the polarity inversion during the treatment could be one of the easier and feasible regeneration methods of the electrode surface.

3.5 Conclusion

This study investigated recirculating batch and continuous treatment of COE containing PAHs using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular and cylindrical mesh electrode systems. The first series of experiments using the recirculating batch reactor showed that circular Ti/SnO₂ electrode was found to be more effective in removing PAHs than circular or cylindrical Ti/IrO₂ mesh electrodes. The degradation of PAHs by electrochemical oxidation using Ti/SnO₂ electrode was greatly affected by the operating conditions such as current density and treatment time, whereas

recirculation flow rate and oxygen injection slightly influenced the removal efficiency. Finally, the best and simplest operating conditions for PAHs degradation in COE were obtained at a current density of 15 mA/cm^2 through 90 min of treatment with a recycling rate of 3.6 L/min, but without O_2 injection in the close loop (82-84% of PAHs removal). Likewise, in the recirculating batch test, PAHs decomposition exhibited behaviours of the first-order reaction with a rate coefficient (k) of 0.015 min^{-1} . The energy consumption was around 7.5 kWh/m^3 . The second series of experiment using successively batch and continuous treatment of COE shows that the percentage of PAHs degradation could be maintained above 80% up to 18 h of treatment (in continuous mode), followed by a decrease of degradation owing to the formation of organic substances on the electrodes surface. In view of describing well the polymeric film deposited on anode electrode, analysis of electrode surface before and after the treatment could be carried out using X-ray photoelectron spectrometry (XPS). Finally, the electrochemical technique using catalytic electrodes offers a powerful tool for the development of new strategies for degrading refractory organic pollutants and for the environmental protection.

3.6 Acknowledgments

Sincere thanks are extended to the Canada Research Chairs and to the National Sciences and Engineering Research Council of Canada for their financial contribution to this study.

3.7 References

- Becker, L., Matuschek, G., Lenoir, D., Kettrup, A., 2001. Leaching behaviour of wood treated with creosote. *Chemosphere* 42, 301-308.
- Beltràn, F., González, M., Rivas, F.J., Alvarez, P., 1998. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbon in water. *Water Air and Soil Pollution* 105, 685-700.
- Betts, W.D., 1990. Information about coal-tar creosote for wood. *Proceedings of the International Tar Conference*, Paris, France.
- Canizares, P., Saez, C., Lobato, J., and Rodrigo M.A. (2004) Electrochemical treatment of 4-nitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1944-1951.
- Chen, G. (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep Purif Technol*; 38: 11-41.
- Drogui P., Blais, J.F., and Mercier, G. (2007) Review of Electrochemical Technologies for Environmental Applications. *Recent Patent on Engineering*, 1, 257-272.
- Comninellis, C., 1992. Electrochemical treatment of wastewater containing phenol. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 70(4), 219-224.
- Comninellis, C., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. *Electrochimica Acta* 39(11-12), 1857-1862.
- Comninellis, C., Nerini, A., 1995. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* 25, 23-28.
- Comninellis, C., Pulgarin, C. 1991. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 21, 703-708.
- Deschênes, L. 1995. Impact de surfactants biologiques et du SDS sur la mobilisation et la biodégradation des PAHs contenus dans un sol contaminé à la créosote. Ph.D. thesis, INRS-ETE, Université du Québec, Sainte-Foy, QC, Canada, 184 p.

- Drogui, P., Elmaleh, S, Rumeau, M, Bernard, C, Rambaud, A. 2001. Hydroxide peroxide production by water electrolysis: Application to disinfection. *Journal of Applied Electrochemistry* 31, 877-882.
- Engwall, M.A, Pignatello, J.J., Grasso, D. 1999. Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction. *Water Research* 33(5), 1151-1158.
- Feng, C., Sugiura, N., Shimada, S., Maekawa, T. 2003. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. *Journal of Hazardous Materials* B103, 65-78.
- Flotron, V., Delteil, C., Pedellec, Y., Camel, V. 2005. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere* 59, 1427-1437.
- Foller, P.C., Tobias, C.W. 1982. The anodic evolution of ozone. *Journal of the Electrochemical Society* 129, 506-515.
- Gherardini L., Michaud, P.A., Panizza M., Comninellis, C., and Vatisstas, N. (2001) Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment. Definition of normalized current efficiency. *J. Electrochem. Soc.*, 148, D78-D82.
- Goel, R.K., Flora, J.R.V., Ferry, J. 2003. Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Water Research* 37, 891-901.
- Gouvernement of Canada. 1993. Matières résiduelles imprégnées de créosote. Loi Canadienne sur la protection de l'environnement, liste des substances d'intérêt prioritaire. Report No. En 40-215/13-F, Ottawa, ON, Canada.
- Grimm, J., Bessarabov, D., Sanderson, R. 1998. Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination* 115, 285-294.

- Ikarashi, Y., Kaniwa, M., Tsuchiya, T. 2006. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons and water-extractable phenols in creosotes and creosote-treated woods made and procurable in Japan. *Chemosphere* 60(9), 1279-1287.
- Iniesta, J., Michaud, P.A., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., and Comninellis, C. (2001) Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta* 46, 3573-3578.
- Juhasz, A.L., Naidu, R. 2000. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *International Biodeterioration and Biodegradation* 45(1-2), 57-88.
- Kapalka, A., Foti, G., and Comninellis, C. (2008) kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 38, 7-16.
- Kim, S., Kim, T., Park, C., Shin, E.B. 2003. Electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol using a RuO₂/Ti anode. *Desalination* 155, 49-57.
- Martinez-Huitle, CA, Ferro, S. 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Review* 35, 1324-1340.
- Martínez-Huitle, CA, and Brillas, E. (2008) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl Catal B: Environ*, doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.017 (article in press, available online).
- Nagata, R., Prosnansky, M., Sakakibara, Y. 2006. Electrochemical treatment of trace endocrine disrupting chemicals with a three-dimensional electrode system. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 9(1), 97-102.
- Panizza, M., Cerisola, G. 2004. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environmental Science and Technology* 38, 5470-5475.

- Panizza, M., Cristina, C., Cerisola, G. 2000. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Research* 34(9), 2601-2605.
- Panizza, M., Zolezzi, M., and Nicoletta, C. 2006. Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, 225-232.
- Panizza, M., and Cerisola, G., (2008) Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation. *J. Hazard. Mater.*, 153, 83-88.
- Rajeshwar, K., Ibanez, J. 1997. Environmental electrochemistry – fundamentals and applications in pollution abatement. Academic Press, San Diego, CA.
- Romero, M.C., Cazau, M.C., Giorgieri, S., Arambarri, A.M. 1998. Phenanthrene degradation by microorganisms isolated from a contaminated stream. *Environmental Pollution* 101(3), 355-359.
- Stichnothe, H., Calmano, W., Arevalo, E., Keller, A., Thiming, J. 2005. TBT-contaminated sediments. Treatment in a pilot scale. *Journal of Soils and Sediments* 5, 21-29.
- Tatapudi, P., Fenton, J. 1993. Synthesis of ozone in a proton exchange membrane electrochemical reactor. *Journal of the Electrochemical Society* 140, 3527-3530.
- Trapido, M., Veressinina, Y., Munter, R. 1995. Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions - a kinetic study. *Environmental Technology* 16(8), 729-740.
- USEPA. 1984. Creosote - special review position. Document 2/3. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- USEPA. 1987. Quality criteria for water. EPA/440/5-86/001, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Wabner, D., Grambow, C. 1985. Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 195, 95-108.

Zheng, X.J., Blais, J.F., Mercier, G., Bergeron, M., Drogui, P. 2007. PAHs removal from spiked municipal wastewater sewage sludge using biological, chemical and electrochemical treatments. *Chemosphere* 68(6), 1143-1152.

CHAPITRE 4

COMPARISON BETWEEN FENTON OXIDATION PROCESS AND ELECTROCHEMICAL OXIDATION FOR PAH REMOVAL FROM AN AMPHOTERIC SURFACTANT SOLUTION

Le Chapitre 4 est constitué de l'article suivant:

Lan-Huong Tran, Patrick Drogui, Guy Mercier and Jean-François Blais (2009) Comparaison between Fenton oxidation process and electrochemical oxidation for PAH removal from an amphoteric surfactant solution. Article soumis à *Waste Management* le 19 février 2009.

4. COMPARAISON BETWEEN FENTON OXIDATION PROCESS AND ELECTROCHEMICAL OXIDATION FOR PAH REMOVAL FROM AN AMPHOTERIC SURFACTANT SOLUTION

4.1 Abstract

The decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in a creosote oily solution (COS) and in synthetic solutions containing naphthalene (NAP) and pyrene (PYR) was investigated in the presence of an amphoteric surfactant (Cocoamidopropyl hydroxysultaine, CAS) using electrooxidation by comparison to Fenton oxidation process. Electrolysis was carried out using a parallelepipedic electrolytic 1.5-L cell containing five anodes (Ti/RuO₂) and five cathodes (stainless steel, 316L) alternated in the electrode pack, whereas Fenton oxidation process was carried out in 500 mL Erlenmeyer glass-flasks in which H₂O₂ and Fe²⁺ were added. Using electrochemical oxidation, the sum of PAH concentrations for 16 PAH investigated in COS could be optimally diminished up to 80-82% by imposing a current density of 9.23 mA/cm² and a pH of 4.0 or 7.0 for 90-min reaction period in the electrolysis cell. By comparison, the best yield (46%) of Fenton oxidation process for PAH degradation in COS was recorded while imposing H₂O₂/Fe²⁺ molar ratio of 11.0 (with 1.7 mol Fe²⁺/L) and a pH of 4.0. The rates of PYR and NAP degradation in synthetic solutions were quite similar to those recorded in COS (79% NAP and 74% PYR), whereas 46% of COD was removed using either NAP or PYR solution. Likewise, NAP and PYR decompositions exhibited behaviours of the first-order reaction with a rate coefficient (*k*) of 0.015 min⁻¹ and 0.011 min⁻¹. The monitoring of the reaction system performed during the electrooxidation treatment of synthetic NAP and PYR solutions showed the

formation of various aromatic intermediates, in turn degraded, which were identified using suitable analytical techniques. NAP is mainly transformed via direct oxidation. Naphthalenedione and naphthoquinone are successively formed through the oxidation induced by hydroxyl radicals and naphthoquinone could be transformed into further intermediates, including ring-opened structures. By comparison, PYR is mainly transformed to chloropyrene followed by rearomatization and formation of benzo(c)cinnoline, 2-chloro. Benzo(c)cinnoline, 2-chloro is then oxidized by hydroxyl radical to form sulfonyl-bis (2-nitriloxidophenyl).

Key words : Polycyclic aromatic hydrocarbon; Electrochemical degradation; Fenton oxidation process; Hydroxyl radical; Ruthenium oxide on titanium electrode; Surfactant; Naphthalene; Pyrene

4.2 Introduction

NAP, PYR and other PAH are ubiquitous pollutants that are very persistent in the environment due to their resistance to biological degradation, namely for PAH that consist of four or more rings (Sigman *et al.* 1998; Flotron *et al.* 2005). PAH are generated whenever organic material (petroleum, coal, tobacco, etc.) are combusted, burned, or cooked. Creosote is one of the important sources of PAH release in the environment. Creosote is a distillate of coal tar (USEPA 1984) and it is an excellent fungicide and insecticide (Betts 1990). It is commonly used as wood preservative. Creosote-treated woods are widely used as railway sleepers and pole for the transport of electricity or for telephone lines and as exterior wood for use in garden (Gouvernement of Canada 1993; Engwall *et al.* 1999; Becker *et al.* 2001; Ikarashi *et al.* 2006). Ikarashi *et al.* (2006) reported that creosote contaminated sites have been identified in Canada, United States, Greenland, Denmark, Sweden and the United Kingdom.

The removal of PAH from water is a difficult task due to their low solubility (Table 4.1), and refractory character but it can be achieved through some treatment methods, such as chemical advanced oxidation (Trapido *et al.* 1995; Beltràn *et al.* 1998; Goel *et al.* 2003; Flotron *et al.* 2005), electrochemical oxidation (Stichnothe *et al.* 2005; Panizza *et al.* 2006) or biological oxidation using microorganisms (Romero *et al.* 1998; Juhasz and Naidu 2000). Advanced oxidation process (AOPs) are often used for PAH degradation (Goel *et al.* 2003; Trapido *et al.* 1995). The aim of AOPs (including, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ etc.) is to produce the hydroxyl radical ($\text{OH}^\bullet$) in water, a very powerful oxidant capable of oxidising a wide range of organic compounds with one or many double bonds. Among the AOPs, the Fenton oxidation process ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ system) represents the most common and simple AOP, which is often employed for the treatment of wastewaters from various industries (Lin and Lo 1997; Kang and

Hwang 2000; Goel *et al.* 2003). This process is generally conducted in very acidic medium (pH 2-3) to prevent iron salts precipitation (Kuo, 1992; Flotron *et al.* 2005). The hydroxyl radicals formed degrade organic compounds either by hydrogen abstraction or by hydroxyl addition (Flotron *et al.* 2005). An optimal oxidation of the organic can be obtained while the system was applied in presence of an excess of hydrogen peroxide. Tang and Huang (1996) have reported a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ molar ratio of 10:1 to allow for the best degradation of organic pollutants.

Table 4.1 **Physical and chemical properties of PAH identified in the creosote (Latimer and Zheng 2003)**

PAH	Parameters				
	Abbreviation	Molecular structure	Number of aromatic rings	Molecular weight (g/mol)	Aqueous solubility (25°C, mg/L)
Naphthalene	NAP	C_{10}H_8	2	128	31.7
2-Methyl naphthalene	MEN	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	2	142	24.6
Acenaphthylene	ACN	C_{12}H_8	3	152	3.93
Acenaphthene	ACA	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	3	154	1.93
Fluorene	FLU	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$	3	166	1.83
Phenanthrene	PHE	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	3	178	1.20
Anthracene	ANT	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	3	178	0.076
Fluoranthene	FLE	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	4	202	0.23
Pyrene	PYR	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	4	202	0.077
Benzo(a)anthracene	BAA	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	4	228	0.0094
Chrysene	CHR	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	4	228	0.0018
Benzo(b,j,k)fluoranthene	BJK	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	5	252	0.0015
Benzo(a)pyrene	BAP	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	5	252	0.0016
Dibenzo(a,h)anthracene	DAN	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	5	278	0.0005
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	INP	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	6	276	0.062
Benzo(ghi)perylene	BPR	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	6	276	0.0003

Electrochemical oxidation treatment can also be used for PAH degradation. This type of technology has been widely applied for the treatment of different effluents (textile effluents (Wang *et al.* 2004), landfill leachate (Martinez-Huitle and Ferro 2006; Deng and Englehardt 2007), olive oil wastewater (Morao *et al.* 2004), domestic sewage sludge (Morao *et al.* 2004), tannery effluent (Rao *et al.* 2001; Panizza and Cerisola 2004) using different electrode materials. The interest of using electrochemical oxidation is based on its capability of reacting on the pollutants by using both direct and indirect effect of electrical current (Martinez-Huitle and Ferro 2006; Drogui *et al.* 2007). The latter may be achieved through mineralization with hydroxide radical ($\text{OH}^\bullet$) produced by DSA having high oxygen overvoltage, such as SnO_2 , PbO_2 and IrO_2 (Comninellis and Pulgarin 1991; Comninellis 1994; Panizza *et al.* 2000). In fact, $\text{OH}^\bullet$ radicals are exclusively generated on the anode electrodes from the oxidation of water and organic compounds can be completely transformed or degraded by reaction with adsorbed $\text{OH}^\bullet$ radicals. The indirect oxidation may be achieved through electrochemical generation of a mediator in solution (such as, HClO , HBrO , H_2O_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, and others) to convert toxic organics to a less harmful product by using graphite or noble metal anodes (Rajeshwar and Ibanez 1997; Drogui *et al.* 2001; Drogui *et al.* 2007).

Researchers from the Institut National de la Recherche Scientifique du Québec, INRS-ETE (Center for Water, Earth and Environment - National Institute for Scientific Research of Quebec) have developed a physicochemical process for the extraction of PAH from aluminium wastes (Bongo *et al.* 2008; Chartier *et al.* 2008) and from contaminated soils (Mercier *et al.* 2007; Mouton *et al.* 2009). The process consists of treating industrial wastes using an amphoteric surfactant (CAS) in a Denver type flotation cell containing 9.1% of pulp density of contaminated waste. The extraction stage allowed recovering a foam concentrate (foam suspension) strongly

loaded with PAH, which must be treated before discharge. Therefore, research has focused on a complementary treatment using either Fenton oxidation process or electrochemical oxidation in treating PAH-containing synthetic solution. The most effective process could then be used in conjunction with the physicochemical process described above for PAH extraction from wastes.

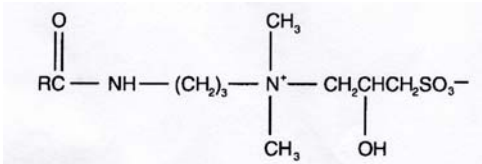
This study was carried out to compare Fenton oxidation process and electrochemical oxidation to determine the most effective process (in term of cost-effective) in treating COS strongly loaded with PAH. COS has been used in this study as a model solution containing PAH. Subsequently, NAP and PYR synthetic solutions were individually submitted to treatment in order to determine the nature of the intermediate products and to elucidate the plausible mechanism of the electrochemical transformation of NAP and PYR.

4.3 Materials and methods

4.3.1 Creosote oily solution (COS)

Commercially-available creosote used in this study was provided by Stella-Jones Inc. (Montréal, QC, Canada). It was comprised of 50% (v/v) of creosote and 50% (v/v) of petroleum hydrocarbons. The creosote effluent was prepared in a 100 mL glass-tank containing 10 to 50 g of oily-creosote in which 1 to 5 g of an amphoteric surfactant (CAS, Chemron, Ohio) was added. Some important characteristics of the CAS surfactant are shown in Table 4.2.

Table 4.2 Characteristics of the CAS surfactant (Yeung and Lucy 1997; Lucy and Tsang 2000)

Cocoamidopropyl hydroxysultaine (CAS)		
Molecular structure		
		
Formula	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{-N(OH)-}(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{SO}_3^-$	
MW ^a	(g/mol)	452
Density	(g/mL)	1.11
CMC ^{b*}	(mol/L)	5.10^{-5}
Biodegradability	(%)	96%

^a Molecular weight.

^b Critical micelle concentration.

Conditioning was carried out at a speed of 750 rpm for a period of time of 24 h. Mixing was achieved by a Teflon-covered stirring bar installed at the bottom of the 250 mL beaker. At the end of the conditioning stage, the suspension was transferred into a 20 L polypropylene tank containing 10 L of distilled water (final concentration = 1.0 to 5.0 g creosote/L). The resulting

suspension constituted the synthetic creosote oily solution (COS), which was then subjected to settling for at least 24 h in order to separate the insoluble and suspended solids from liquid before electrochemical and chemical oxidation.

4.3.2 Preparation of individual NAP and PYR solutions

NAP (99% purity) and PYR (99% purity) analytical grade reagents were obtained from Laboratoire Mat (Beauport, QC, Canada). Individual NAP and PYR solutions were prepared in screw-capped Erlenmeyer flasks of 500 mL containing 0.1 g of NAP and PYR, respectively, in which 2 g of CAS surfactant and 300 mL distilled water were added. The mixture was then agitated in a gyratory shaking system (Lab-line, model 3520) at 250 rpm for 24 h at room temperature (around 22°C). At the end of the conditioning stage, the suspension was subjected to filtration using Whatman No. 5 membranes (2.5 µm pore diameter, Whatman International Ltd, Maidstone, England) under vacuum in order to separate the insoluble and suspended particles from the suspension. The filtrate (0.3 L) was then transferred into a 4 L glass-tank containing 1.7 L of distilled water. The resulting mixture constituted the synthetic NAP and PYR solutions, which were respectively agitated for a 30 min period before electrochemical treatment.

4.3.3 Fenton oxidation

Experiments were conducted at room temperature in 500 mL Erlenmeyer glass-flasks, covered with aluminum foil to avoid any photolytic degradation. All the experiments were done in duplicate. For all assays, a working volume of 250 mL of COS was used. Mixing was achieved by a magnetic agitator using a Teflon-covered stirring bar at 200 to 300 rpm. Initial pH was adjusted between 2 and 9 using sulphuric acid (H_2SO_4 , 5 mol/L) or sodium hydroxide (NaOH,

2 mol/L). Sodium hydroxide and sulphuric acid were analytical grade reagents and supplied by Fisher Scientific. The ferrous iron and hydrogen peroxide solutions, freshly prepared in stock concentrations, were successively added. Ferrous iron was added as $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Laboratoire Mat, Beauport, QC, Canada). A stock solution (15 g Fe^{2+}/L) was prepared with milli-Q water at a pH 2 to avoid ferrous ions precipitation. A fixed concentration of 0.90 g Fe^{2+}/L (1.7 mol Fe^{2+}/L) was imposed during the assays, while various concentrations of hydrogen peroxide were tested. Hydrogen peroxide was provided by Fisher Scientific (H_2O_2 , 30% v/v). The stock solution of H_2O_2 was also prepared with prepared milli-Q water at a concentration of 50 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$. Hydrogen peroxide concentrations varied from 0.06 to 0.60 g/L (1.7 to 17.6 mol/L), while $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ molar ratios ranged between 1.1 and 11. Time zero was sampled just before the addition of hydrogen peroxide to the COS. The Fenton's reaction was then started upon addition of H_2O_2 . At the end of the treatment (after 60 min of agitation), an aliquot (250 mL) was withdrawn and conditioned before residual PAH analysis.

4.3.4 Electrochemical oxidation

Electrochemical oxidation of PAH in synthetic solution was carried out in a batch electrolytic cell made of acrylic material with a dimension of 12 cm (width) x 12 cm (length) x 19 cm (depth) (Figure 4.1). The electrode sets (anode and cathode) consisted of ten parallel pieces metal with a distance inter-electrode of 1 cm. Five anodes and five cathodes alternated in the electrode pack. The electrodes were placed in stable position and submerged in COS. The anodes are presented in the form of expanded titanium (Ti) covered with ruthenium oxide (RuO_2), each one having a solid surface area of 65 cm^2 and a void area of 45 cm^2 . The cathodes are stainless steel plates (SS, 316L) and having a surface area of 110 cm^2 (10 cm width x 11 cm height). The

electrodes were placed 2 cm from the bottom of the cell. Mixing in the cell was achieved by a Teflon-covered stirring bar installed between the set of electrodes and the bottom of the cell. For all tests, a working volume of 1.5 L was used. The anodes and cathodes were connected respectively to the positive and negative outlets of a DC power supply Xantrex XFR 40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, ON, Canada) with a maximum current rating of 70 A at an open circuit potential of 40 V. During the set of electrochemical oxidation experiments an addition of sodium sulphate ($0.5 \text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$) was necessary to increase the electrical conductivity. The electrochemical cells were operated under galvanostatic conditions, with current densities varying from 4.0 to 13 mA/cm^2 imposed during a period of treatment 90 min. Current was held constant for each run. The pH values ranging between 2.0 and 9.0 were tested. Between two tests, electrolytic cell (including the electrodes) were cleaned with 5% (v/v) nitric acid solution for at least 30 min and then and then rubbed with a sponge and rinsed with tap water.

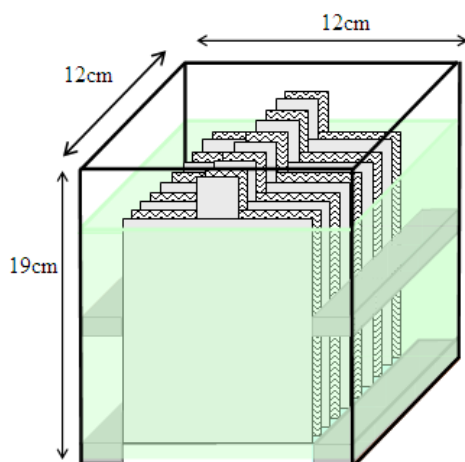


Figure 4.1 **Electrolytic cell**

4.3.5 Extraction and purification procedure

After application of Fenton and electrochemical oxidation processes in the synthetic solutions, the residual PAH contents were separated from the aqueous suspensions by extraction and purification on a solid phase using polypropylene-cartridges (Enviro-Clean sorbents, United Chemical Technology Inc.) before analyses. The Enviro-Clean polypropylene-cartridge was successively conditioned by rinsing with 10 mL of dichloromethane (99.9% ACS reagent, EMD chemicals Inc., USA), 10 mL of methanol (99.8% reagent, Fisher Scientific, Canada) and 10 mL of distilled water. Subsequently, 250 mL of samples (treated and untreated synthetic solutions) containing 10 mL of methanol were loaded onto the cartridge where they are entirely filtered drip. PAH retained on the polypropylene-cartridge were then eluted with 10 mL of dichloromethane. After elution, the sample was transferred into a filter containing anhydrous MgSO_4 (EMD chemicals Inc., USA) in order to eliminate all traces of water, followed by evaporation of dichloromethane using a rotary evaporator (Büchi Rotavapor-R, Rico Instrument Co.). The extraction solution was diluted with dichloromethane, and a series of diluted solution (1 x 10 x 100) was prepared before analyses.

4.3.6 Gas chromatography analysis

PAH were quantified using a Perkin Elmer 500 gas chromatograph (GC) on a VF-5MS-FS column (0.25 mm diameter, 30 m long and 0.25 μm film thickness) coupled to a Hewlett-Packard 5973A series mass spectrometer detector operated with a mass range between m/z 50 and 450. The GC column temperature was programmed as follows: it was first maintained at 80°C for 2 min, then heated at a rate of 15°C/min up to 220°C and then heated at a rate of 5°C/min up to 320°C, after which it was held at this temperature for 5 min. The injection

temperature was maintained at 250°C. The carrier gas was helium and column flow was maintained at 2.0 mL/min. A PAH mixture containing 44 PAH at a concentration of 1,000 mg/L in dichloromethane-benzene (3:1) (Supelco, Canada) was used as a PAH standard.

4.3.7 Formation of oxidation by-products

For identification of by-products formed during PAH oxidation, due to the low sensitivity of the detectors used, pre-concentration of the aqueous solution was performed by solid-phase extraction onto polypropylene-cartridges. Cartridges (Enviro-Clean sorbents, United Chemical Technology Inc.) were conditioned successively with dichloromethane (1 x 10 mL), methanol (1 x 10 mL) and milli-Q water (1 x 10 mL) and PAH were eluted with dichloromethane (1 x 10 mL). The obtained fractions were analyzed using a Perkin Elmer 500 gas chromatograph (GC) coupled to a mass spectrometer (MS) equipped with a simultaneous SIFIS. It is worth noting that by-products were only identified while treating NAP and PYR synthetic solution by means of electrochemical oxidation process. Full-scan ion monitoring is by far the most prevalent mode of operation often used for semi-volatile organic compound detection. Indeed, by-products from NAP and PYR oxidation were identified in full-scan mode and by using the help of NIST library. It covers the necessary mass range and provides classical spectra that can be library searched for positive identification.

4.3.8 Analytical techniques

The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with Ag/AgCl reference cell. A conductivity meter (Oakton Model 510) was used to determine the ionic conductivity of the effluent. The temperature of

treated-effluent was monitored using a thermo-meter (Cole-Parmer model Thermo scientific Ertco). COD determination was made by Hach COD method.

4.3.9 Economic

The economic study included chemical and energy consumption. The energy consumed was estimated at a cost of 0.06 US\$/kWh, which corresponded to the cost in the province of Quebec (Canada). The electrolyte (Na_2SO_4 industrial grade) provided by Laboratoire Mat (Beauport, QC, Canada) was estimated at a cost of 0.30 US\$/kg. Unitary costs of 1,600 US\$/t H_2O_2 and 100 US\$/t $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ were also considered for Fenton reagents. The total cost was evaluated in terms of U.S. dollars spent per cubic meter of treated solution (US\$/m³).

4.4 Results and discussion

4.4.1 PAH oxidation in COS using Fenton oxidation

Experiments were first conducted using Fenton oxidation in COS. The system was studied in the presence of an excess of hydrogen peroxide (i.e. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ molar ratio varying from 2.2 to 11.0), whereas one assay was carried out at a molar ratio close to 1.0 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 1.1$). A fixed concentration of 1.7 mol Fe^{2+}/L was imposed throughout this study, while H_2O_2 concentration varied. Results obtained for different experiments are shown in Table 4.3 and compared to the initial solution (i.e. no reagent addition). 16 PAH were investigated in the creosote solution and were comprised of different number of aromatic rings (2-, 3-, 4-, 5- and 6-ring PAH). The lowest residual concentration of PAH in solution was obtained while imposing a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio of 11.0 with a percentage of PAH degradation of 44.7%. The residual total PAH concentrations decreased while increasing $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio. The total PAH measured in solution was greatly linked to the amount of hydrogen peroxide concentration utilized rather than ferrous ion concentration. From the Table 4.3, it can also be seen that 3-ring PAH (ACN, ACA, FLU, PHE and ANT) were present in the highest concentration with the percentage of degradation ranging from 7.4 to 42%. By comparison, the yields of degradation of the 4-ring PAH (FLE, PYR, BAA and CHR) ranged between 6.0 and 40%, whereas 5.3 to 44% were recorded with 2-ring PAH (NAP and MEN). The yields of degradation of the 5-ring PAH (BJK, BAP and DAN) ranged between 4.7 and 58%. The lowest yields of PAH degradation from creosote were recorded for 6-ring PAH (INP and BPR) with the percentage ranging from 1.20 to 30%. Using a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio of 11.0, the rates of PAH degradation (around 40 to 44%) were quite similar regardless of the number of aromatic rings (2-, 3- and 4-ring PAH) by considering only the compounds present in the highest concentration in creosote solution. The highest yields of PAH degradation recorded at

a high $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio of 11 were quite similar to those obtained by Flotron *et al.* (2005) while studying Fenton's reagent process for removal of sorbed PAH from soil, sludge and sediment samples. They studied the oxidation system in the presence of hydrogen peroxide (i.e. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10$) and 60% benzo[a]pyrene were degraded; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10$ values being the theoretically optimal ratio according to Tang and Huang (1996). Finally, a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio of 11.0 was retained for the next step of the study. The treatment cost was estimated to 1.28 \$/m³ (including only the chemical costs, H_2O_2 and FeSO_4) while this ratio was imposed.

Table 4.3 Comparison between Fenton oxidation and electrochemical oxidation during the treatment of creosote oily solution

PAH	Units mg/L	Fenton oxidation						Electrochemical oxidation				
		Initial	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ molar ratios					Initial	Current densities (mA/cm ²)			
			1.1	2.2	4.4	6.6	11.0		4.62	6.15	9.23	12.30
2-ring PAH												
NAP		27.5	26.4	25.8	17.4	16.4	14.2	70.1	21.7	21.7	13.6	11.5
MEN		30.2	28.2	27.8	25.2	27.8	17.8	53.7	13.0	11.6	8.83	7.30
Sum		57.7	54.6	53.6	42.6	44.2	32.0	124	34.7	33.3	22.4	18.8
3-ring PAH												
ACN		2.26	2.12	2.08	1.20	1.08	1.02	3.02	1.52	1.08	0.68	0.66
ACA		32.4	32.4	32.0	28.6	24.2	16.0	57.1	12.2	11.1	9.40	9.59
FLU		39.6	33.3	32.2	24.2	22.6	19.4	38.8	9.87	10.1	9.51	9.12
PHE		67.7	57.3	56.8	44.3	43.3	39.6	84.4	22.4	21.9	17.7	18.2
ANT		92.1	91.6	88.4	90.8	91.4	59.0	15.3	4.09	4.21	2.95	3.63
Sum		234	217	211	189	183	135	199	50.1	48.4	40.2	41.2
4-ring PAH												
FLE		36.8	34.0	32.4	31.8	35.2	24.8	40.5	10.7	10.6	8.42	8.99
PYR		16.9	16.1	16.2	12.0	13.0	8.40	31.5	8.55	8.07	5.91	5.53
BAA		3.91	3.80	3.46	2.48	2.49	2.32	6.02	2.29	2.28	1.26	1.76
CHR		5.92	5.80	5.67	3.90	3.60	2.40	8.31	2.26	2.48	1.78	1.94
Sum		63.5	59.7	57.7	50.2	54.3	37.9	86.3	23.8	23.4	17.4	18.2
5-ring PAH												
BJK		2.93	2.80	2.60	1.80	2.00	1.22	5.86	1.43	1.37	1.25	1.24
BAP		4.76	4.54	4.28	3.89	3.56	1.95	2.23	0.62	0.55	0.47	0.49
DAN		0.11	0.091	0.09	0.08	0.08	0.075	1.09	0.28	0.25	0.20	0.21
Sum		7.80	7.43	6.97	5.77	5.64	3.24	9.18	2.33	2.17	1.92	1.94
6-ring PAH												
INP		1.12	0.98	0.96	0.81	0.82	0.76	0.17	0.08	0.06	0.05	0.05
BPR		0.58	0.51	0.55	0.46	0.41	0.42	0.43	0.17	0.16	0.08	0.08
Sum		1.70	1.49	1.51	1.27	1.23	1.18	0.60	0.25	0.22	0.13	0.13
Σ PAH		365	340	331	289	288	209	418	111	108	82.1	80.4
Degradation	%	-	7.3	9.6	26.9	27.9	44.7	-	73.5	75.7	82.1	81.6
Costs	\$/m ³		0.41	0.51	0.70	0.89	1.28		1.84	3.34	5.11	8.78

To investigate the effect of initial pH on the removal efficiency, initial pH of the COS was adjusted between 2 and 9 using H_2SO_4 and NaOH . In addition, a control assay was carried out without pH adjustment (original pH was around 5.8). During these assays, the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio were maintained at 11.0 and a retention time of 60 min. The results are shown in Table 4.4. It was found that COS having an initial pH closed to pH 4.0 was more favorable for PAH reduction (PAH removal of 49% were recorded), compared to 42% recorded with the original pH or with an initial pH of 9.0. This is consistent with the results of Goel *et al.* (2003) while oxidizing NAP using Fenton's oxidation process. The best results (NAP removal of 99%) were obtained at a pH 4.0 in the presence of 30 mg Fe^{2+}/L and a concentration of hydroxide peroxide varying between 10 and 12 mg/L. The efficiency of the process depended strongly on the composition of effluent and the concentration of pollutants. In the case of Goel *et al.* (2003), author used a synthetic NAP solution (only two aromatic rings) with an initial concentration of 9.8 ± 1.5 mg NAP/L. By comparison, COS submitted to chemical oxidation contained different types of aromatic rings (two to six aromatic rings) and the initial concentration of total PAH varied from 340 to 360 mg/L (35 to 37 times more higher than that tested by Goel *et al.* (2003). This is one of the reasons for which the rates of PAH removal were lower than that recorded by Goel *et al.* (2003).

Table 4.4 Influence of initial pH during the treatment of COS using either Fenton oxidation or electrochemical oxidation

PAH	Units mg/L	Fenton oxidation ^a					Electrochemical oxidation ^b					
		Initial	pH adjustment				Initial	pH adjustment				
			2.6	4.0	5.8	7.0		9.0	2.0	4.0	7.0	9.0
2-ring PAH												
NAP		25.3	7.81	6.23	8.81	8.26	12.2	72.4	14.1	13.0	10.9	16.7
MEN		32.5	17.8	17.5	18.4	21.5	20.4	69.0	11.3	9.70	7.88	13.7
Sum		57.8	25.6	23.7	27.2	29.7	32.6	141	25.4	22.7	18.8	30.4
3-ring PAH												
ACN		2.10	0.93	0.85	1.08	0.96	1.01	3.25	0.78	0.76	0.59	0.83
ACA		58.0	23.2	23.4	24.2	29.4	26.8	75.3	11.9	11.9	9.19	14.3
FLU		40.0	17.8	18.1	19.9	20.6	20.8	50.1	11.7	10.5	9.48	12.0
PHE		67.6	37.6	38.6	46.8	34.4	39.2	113	22.4	24.6	17.3	22.7
ANT		12.3	5.09	5.23	5.73	7.19	6.32	13.3	2.36	2.25	2.06	2.91
Sum		180	84.6	86.2	97.7	92.6	94.1	255	49.1	50.0	38.6	52.8
4-ring PAH												
FLE		36.9	24.4	23.6	25.4	29.3	25.7	55.1	13.4	10.9	8.34	12.5
PYR		36.8	17.3	17.2	17.4	23.3	18.8	35.4	9.49	7.65	6.50	8.81
BAA		11.2	5.49	5.50	6.65	5.89	6.21	7.94	1.26	1.29	1.41	2.24
CHR		5.90	5.21	4.80	5.81	5.49	5.65	9.70	2.35	2.09	2.34	2.92
Sum		90.8	52.4	51.1	55.3	64.0	56.4	108	26.5	21.9	18.6	26.5
5-ring PAH												
BJK		6.21	3.60	3.20	4.41	3.95	3.20	4.94	1.24	1.41	0.58	1.55
BAP		4.82	2.73	2.41	2.82	2.51	2.92	1.56	0.26	0.26	0.19	0.27
DAN		1.12	0.65	0.45	0.57	0.69	0.55	1.00	0.25	0.24	0.23	0.34
Sum		12.2	6.98	6.06	7.80	7.15	6.67	7.50	1.75	1.91	1.00	2.16
6-ring PAH												
INP		0.12	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.30	0.06	0.05	0.04	0.07
BPR		0.61	0.39	0.39	0.44	0.43	0.38	0.30	0.08	0.05	0.06	0.06
Sum		0.73	0.47	0.47	0.51	0.51	0.46	0.60	0.14	0.10	0.10	0.13
Σ PAH		342	170	168	189	194	190	513	103	96.7	77.1	112
Degradation	%	-	45.9	48.9	41.5	40.1	42.0	-	78.4	80.2	83.6	75.7

4.4.2 PAH oxidation in COS using electrochemical oxidation

We compared the Fenton oxidation process to electrochemical treatment using Ti/RuO₂ anode electrodes. Residual PAH concentration and PAH removal were examined as a function of current density. The residual PAH concentrations (80 to 111 mg/L) recorded at the end of the treatment were lower than those measured using Fenton's oxidation process (209 to 340 mg/L). The yields of PAH degradation increased with current density until 9.23 mA/cm² and then remained quite stable at 12.3 mA/cm². Using a current density of 9.23 mA/cm², the rates of PAH degradation (around 81 to 84%) were quite similar regardless of the number of aromatic rings (2-, 3-, 4-, 5- and 6-ring PAH). The rates of electrochemical degradation of PAH in COS were approximately two times higher than those measured while applying Fenton's chemical oxidation process. This can be explained by two main factors. Firstly, the anodic oxidation of pollutant occurs heterogeneously. Most PAH compounds are hydrophobic compounds so that they can be easily adsorbed on the anode electrode surface and then be effectively oxidized there. Secondly, in our experimental conditions, electrochemical treatment, using Ti/RuO₂ anode and operated at a current density of 9.23 mA/cm², was probably more effective in producing hydroxyl radical than Fenton's oxidation process operated at H₂O₂/Fe²⁺ ratio of 11.0. However, the treatment cost of electrochemical treatment (5.11 US\$/m³) operated at the optimal current density of 9.23 mA/cm² was four times higher than that (1.28 US\$/m³) recorded while applying Fenton's oxidation process using H₂O₂/Fe²⁺ molar ratio of 11.0. The removal efficiency at four different initial pH values (2.0, 4.0, 7.0, and 9.0) was also investigated. During these assays, the current density was maintained at 9.23 mA/cm² and a retention time of 90 min was imposed. The results are shown in Table 4.4. It was found that a COS having an initial pH close neutrality (pH 7.0) was more favorable for PAH reduction (PAH removal of 81 and 84% were recorded,

respectively). This is consistent with the results of Yavuz and Kaporal (2006) while oxidizing phenol using ruthenium mixed metal oxide electrode. They reported that electrooxidation around pH 7.0 was more effective in removing phenol, compared to pH 3.0 and pH 11.0. However, one study showed that the pH effect is not significant while oxidizing orange II dye on Ti/BDD anode at a current density imposed of 200 mA/m² (Chen and Chen 2006).

4.4.3 Electrochemical oxidation of NAP and PYR solutions

The objective of these assays is to show evidence of by-products generation while treating synthetic solutions containing PAH. For that, among the 16 PAH investigated above, two PAH having 2 and 4 aromatic rings were selected (i.e., NAP and PYR, respectively) and submitted to electrooxidation process.

The first set of experiments consisted of determining the best way of solubilizing NAP and PYR (analytical grade reagents), respectively using an amphoteric surfactant (CAS). Different molar concentrations of CAS (5 to 60 mmol/L) have been tested by holding constant the amount of NAP (0.1 g) and PYR (0.1 g) added in the reactor during the assay. The solubilization tests of NAP and PYR were carried out separately. The results are shown in Figure 4.2. At low concentrations of CAS (< 5 mmol/L), the NAP and PYR solubility remained very weak (PAH concentration almost nil). This can be attributed to the fact that, the amount of CAS was not sufficient to reach the critical point to initiate micelle formation (CMC) and subsequent micelle–HAP complex formation allowing an effective PAH solubilization. However, when the CAS concentration increased from 10 to 60 mmol/L, the micelle formation increased and the concentration of both (NAP and PYR) increased linearly. The concentration of NAP increased with a relatively high slope compared to that recorded for PYR. For the same concentration of

CAS, NAP was more solubilized than PYR. It is well-known that, as the number of aromatic of PAH increases, the solubility in solution decreases. This is one the reason for which PYR (4-ring PAH) was less solubilized than NAP (2-ring PAH). It can be interesting to calculate the molar solubilisation ratio (MSR). The MSR can be defined as follows (Edwards *et al.* 1991):

Équation 4.1
$$MSR = \frac{C_O - C_{O,CMC}}{C_S - C_{CMC}}$$

Where “C_O” is the molar concentration of organic in surfactant solution, “C_S” is the surfactant concentration at which C_O is evaluated, and “C_{O,CMC}” is molar concentration of organic at C_{CMC}. The MSR can be determined from the slope of solubility curve beyond the CMC when concentration is expressed in molarities. MSR values of NAP and PYR obtained for CAS are 0.176 and 0.033, respectively, in the investigated range of 0.2-60 mmol CAS/L. The MSR value for NAP was five times higher than that recorded for PYR, confirming the relatively high solubility of NAP compared to PYR.

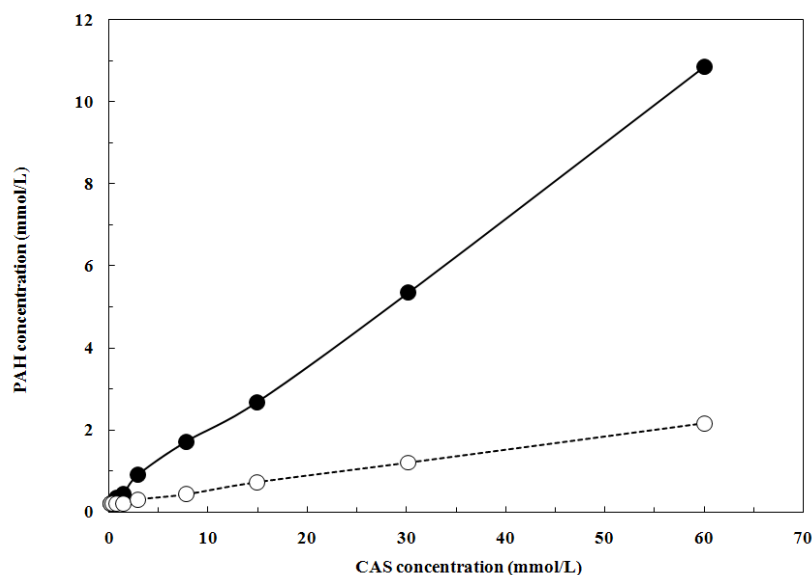


Figure 4.2 Solubilization of NAP and PYR by CAS surfactant: (●) NAP; (○) PYR

Experiments were carried out using the electrolytic cell described in Figure 4.1 at a current density of 9.23 mA/cm^2 for different treatment time (30, 60, 90 and 180 min). NAP and PYR synthetic solutions were prepared using 60 mmol CAS/L (1 g CAS/L). Figure 4.3 shows time course changes in the normalized concentration of NAP and PYR, respectively. The initial NAP and PYR concentrations imposed during these assays were 106 mg/L and 54 mg/L. Residual NAP and PYR concentration decreased rapidly over 90 min of the treatment and then remained quite stable until the end of experiment (Figure 4.3). NAP concentration decreased from 106 to 22 mg/L after 90 min, which corresponded to 79% of NAP removal. In comparison, PYR concentration varied from 54 to 14 mg/L, which corresponded to 74% of PYR degradation. The rates of PYR and NAP degradation while treating individually NAP and PYR solutions were quite similar to those recorded in COS. The reaction order and the rate constant of NAP and PYR can be determined by plotting $\ln(C/C_0)$ against time (t) (Figure 4.3). The experimental data are

fitted to first-order kinetics (with correlation coefficients of 0.97 and 0.78, respectively) predicting a linear variation with elapsed time (t) of the $-\ln (C/C_0)$:

Équation 4.2

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k.t$$

Where “ C_0 ” and “ C ” represent respectively the initial and residual NAP or PYR concentration in the bulk solution and “ k ” is the first-order rate coefficient. The reaction rate constants for NAP and PYR degradation were 0.015 and 0.011 min^{-1} , respectively. It is interesting to compare the reaction rate constants of NAP and PYR degradation in synthetic solution with those obtained by others authors under different experimental conditions. The reaction rate constant of organic degradation has been determined by Kim *et al.* (2003) while studying electrochemical oxidation of PVA using titanium coated with ruthenium oxide (Ti/RuO₂). The constant rate decreased from 0.0162 min^{-1} to 0.0021 min^{-1} while increasing initial PVA concentration from 33 to 2400 mg/L, using a current density of 1.34 mA/cm² and 17.1 mmol Cl⁻/L concentration. The smaller the initial PVA concentration, the faster it could be removed from solution by anodic oxidation. The kinetic rate constants were the same order of magnitude in the present study and in the study carried out by Kim *et al.* (2003) for low concentration of pollutants.

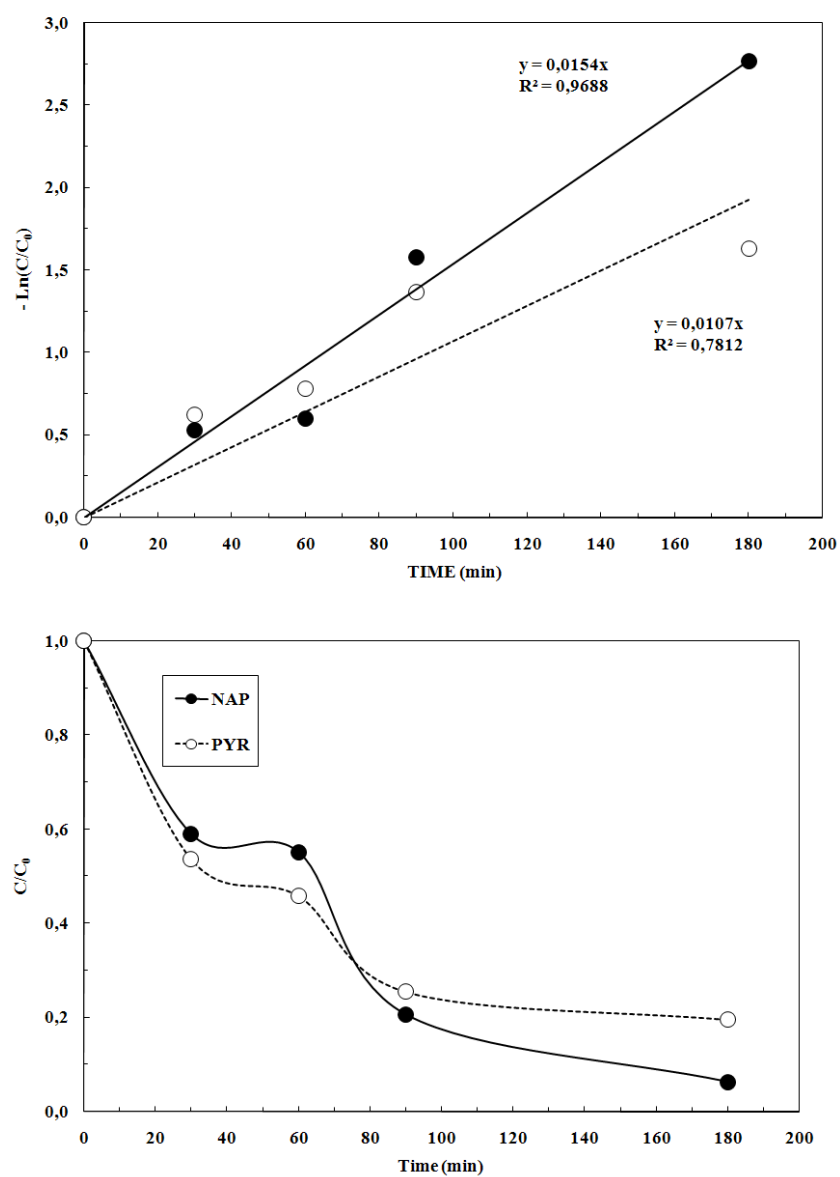
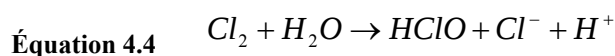


Figure 4.3 Degradation kinetics of NAP and PYR in CAS solutions during electrochemical treatment operated at 9.23 mA/cm^2 ; Initial NAP = 106 mg/L ; Initial PYR = 54 mg/L ; (●) NAP; (○) PYR

The effectiveness of the electrooxidation system was also evaluated by measuring the residual chemical oxygen demand (COD) concentration in the solution throughout the course of the treatment. Figure 4.4 shows time course changes in the normalized COD concentration while treating synthetic NAP and PYR solutions. The initial COD concentration of NAP and PYR solutions during these assays were 1188 mg/L and 1271 mg/L. For both solutions (NAP and PYR solutions), COD decreased in the same fashion. At the end of the treatment (after 180 min), the COD reduction was 46% using either NAP or PYR synthetic solution. The results are also summarized in Table 4.4. The relatively low yield of COD removal (46%) compared to 94 and 80% of NAP and PYR degradation, indicated that only a small fraction of pollutants were completely oxidized into water and carbon dioxide, the majority of the pollutants being transformed into small molecules that reduce the oxygen demand in the treated-solution. It is worth noting that, during the electrooxidation process, organic pollutants can be subjected to two effects: direct and indirect effect of electrical current. Direct anodic oxidation, where the organics are destroyed at the electrode surface, and indirect oxidation where a mediator (HClO , H_2O_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, and others) is electrochemically generated to carry out the oxidation (Grimm *et al.* 1998; Drogui *et al.* 2001). In our experimental conditions, direct anodic oxidation was the predominant reaction. However, indirect oxidation may have taken place owing to the presence of chloride ions measured in the synthetic solutions. As it can be seen from Table 4.5, chloride ions were provided from the CAS solution. Chloride concentration varied from the initial value around 56-58 mg/L to the final values varying from 37-41 mg/L (27 to 34% of chloride consumption) owing probably to the oxidation of chloride ions at the anode (Ti/RuO_2) electrodes according to the following equation :



The chlorine gas reacts immediately with water to form hypochlorous acid (HClO) (equation (4)) (Matskevich and Slipchenko 1993; Kraft *et al.* 1999).



In general, the oxidation of chloride ion can be observed on DSA, such as Ti/RuO₂ (Matskevich and Slipchenko 1993). In dilute chloride solutions, a parallel reaction occurs on such anode electrode concomitant with the formation of chlorine, i.e., hydroxyl radical and oxygen evolution reactions. Likewise, from Table 4.5, it can also be seen that, 25% of COD was removed while only a CAS solution was submitted to electrolysis. Degradation of surfactant (anionic and cationic surfactant) using electrochemical technology has been also carried out by Lissens *et al.* (2003) and Panizza *et al.* (2005). Direct anodic oxidation of sodium dodecyl benzene sulfonate and hexadecyltrimethyl ammonium chloride has been studied using BDD electrode in batch electrolysis mode operated at a current density of 4 mA/cm². 83% TOC removal has been recorded for sodium dodecyl benzene sulfonate by Lissens *et al.* (2003), whereas 68% of TOC removal has been measured for the hexadecyltrimethyl ammonium chloride surfactant (initial concentration of 0.07 mmol/L).

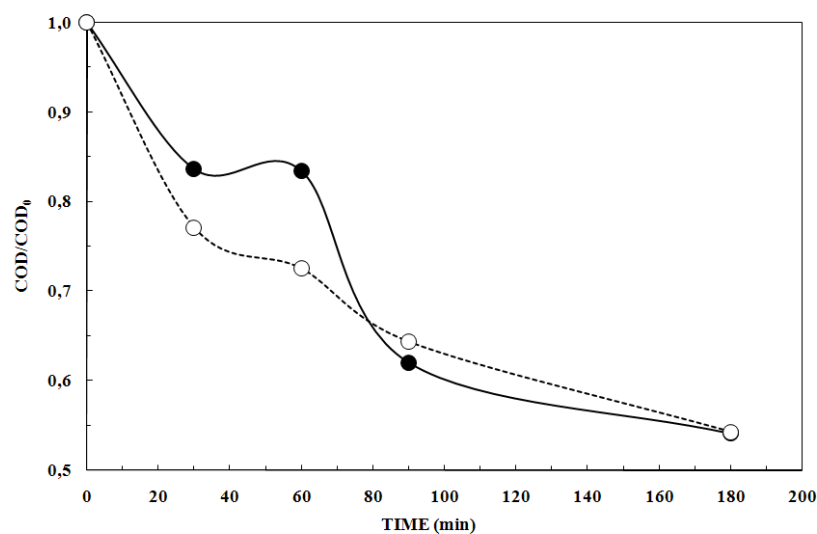


Figure 4.4 Variation of chemical oxygen demand (COD) in NAP and PYR synthetic solutions during electrochemical treatment operated at 9.23 mA/cm^2 ; Initial $[\text{COD}]_{\text{NAP}} = 1188 \text{ mg/L}$; Initial $[\text{COD}]_{\text{PYR}} = 1271 \text{ mg/L}$: (●) NAP; (○) PYR

Table 4.5 Composition residual concentration (mg/L) depending on the reaction time

Matrices	Parameters	Electrochemical treatment (min)					Removal (%)
		0	30	60	90	180	
NAP+CAS	NAP	106	62.5	58.4	21.8	6.64	94
	COD	1188	994	991	737	643	46
	Cl^-	57.8	54.3	51.5	48.5	41.0	29
PYR+CAS	PYR	54.1	29.0	24.8	13.8	10.6	80
	COD	1271	980	922	818	690	46
	Cl^-	56.1	50.6	47.9	45.4	37.0	34
CAS	COD	1095	916	904	859	821	25
	Cl^-	55.9	50.0	49.5	47.2	40.8	27

4.4.4 By-products formation

Our intention was to follow the formation of some by-products, and possibly identify some chemical structures while treating synthetic solutions containing NAP and PYR, respectively. A typical GC pattern of dichloromethane extract, containing residual NAP and various reaction intermediates present in the electrolysed solution after 60 and 90 min is shown in Figure 4.5, where compound related to the starting pollutant show retention time in the range 5-14 min.

Among the peaks observed, some corresponded to single products, whereas others were subjected to interference and required MS identification and monitoring. The identified results for NAP electro-degradation depend on reaction time (0, 60 and 90 min). The analysis of the initial NAP (before electrolysis) shows several peaks ((a), (b), (F), (CAS) and (NAP) peaks) identified and characterized in Table 4.6. By comparison, the peaks (A-1), (A-2), (A-3), and (A-4) in the gas chromatogram were the intermediate products and were analyzed in detail by mass spectroscopy (see Figure 4.6) after 60 and 90 min of period of electrolysis. These components (A-1), (A-2), (A-3), and (A-4) respectively corresponded to chloronaphthalene, 1,4 naphthalenedione, 1,4-naphthoquinone and 2-ethoxyquinoline (by comparison of mass spectra with those of NIST mass spectra library).

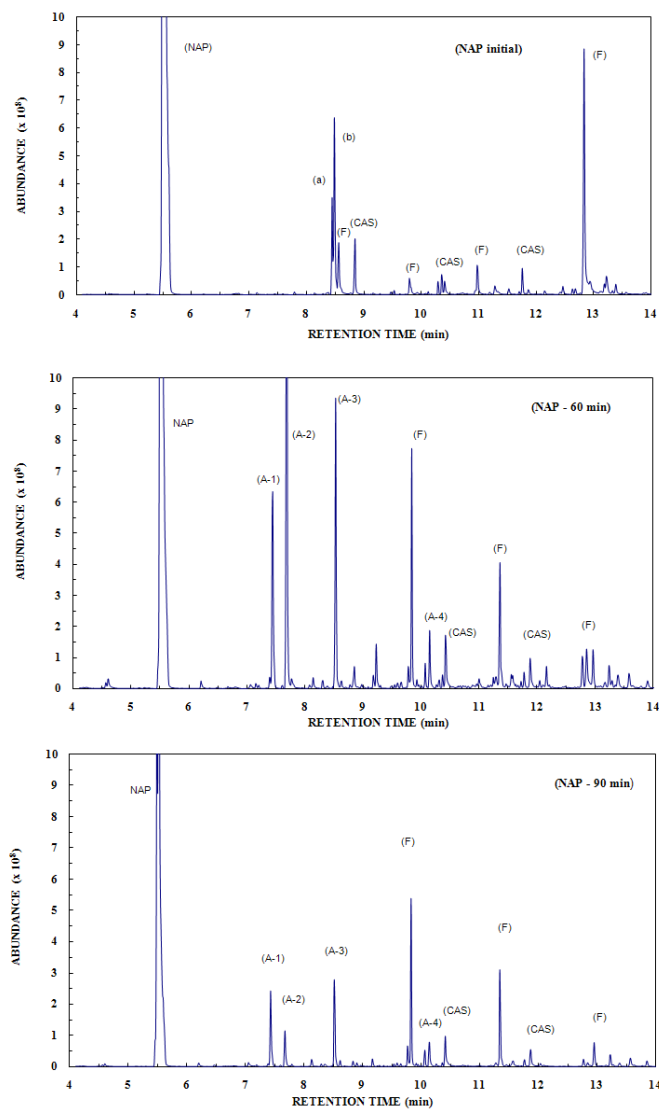


Figure 4.5 Chromatograms extracts obtained before, during (60 min) and after (90 min) of NAP electrooxidation in CAS surfactant solution. Current density = 9.23 mA/cm²; [Na₂SO₄] = 0.5 mg/L; [CAS] = 1 g/L

A list of identified compounds together with their observed relative abundance in the extract is given in Table 4.6. From the gas chromatogram, it could be seen that these four intermediates increased to a relatively high concentration during the first 60 min of the electrooxidation process, and then decreased with electrooxidation time, after 90 min of treatment. They all drop to a very low concentration. It can be concluded that all these four intermediates were generated during the initial steps and when the electrooxidation process pursued, they were gradually oxidized. From Table 4.6, it can be seen that naphthoquinone was one of the main by-products generated during electrooxidation process. Similar results have been recorded while studying oxidative degradation processes of NAP using both photoinduced in Fe(III) solution and photocatalyzed by Q-TiO₂ colloids (Hykrdova *et al.* 2000). The primary degradation intermediates (2-formylcinnamaldehyde, 1,2-naphthoquinone, 1,4-naphtoquinone, 1-naphthol, 2-naphthol) were the same regardless of the photocatalysis system used. Another study showed that naphthoquinone was formed as intermediate product while treating NAP synthetic solution using indirect electrooxidation process where a mediator (Ce^{III}/Ce^{IV}) is electrochemically generated to carry out the oxidation of the pollutant (Lund et Hammerich 2001).

Table 4.6 By-products of NAP electrooxidation identified by GC-MS

Products	RT ^a	MW ^b	Peaks	Abundance (min)		
				0	60	90
Naphthalene	5.54	128		52x10 ⁸	38x10 ⁸	23x10 ⁸
Chloronaphthalene	7.43	162	(A-1)		6.3x10 ⁸	2.4x10 ⁸
1,4-naphthalenedione	7.68	158	(A-2)		14x10 ⁸	1.2x10 ⁸
2-naphthol	8.46	144	(a)	3.5x10 ⁸	< 10 ⁷	< 10 ⁷
1-naphthol	8.50	144	(b)	6.4x10 ⁸	< 10 ⁷	< 10 ⁷
1,4-naphthoquinone 2,3-oxide	8.52	174	(A-3)		9.4x10 ⁸	2.7x10 ⁸
Undecanoic acid	8.86	186	(CAS)	2.0x10 ⁸	< 10 ⁷	< 10 ⁷
Furanone	9.83	85	(F)	0.5x10 ⁸	7.7x10 ⁸	5.4x10 ⁸
2-Ethoxyquinoline	10.15	173	(A-4)		1.9x10 ⁸	0.8x10 ⁸
Decanamide	10.42	143	(CAS)		1.7x10 ⁸	1.0x10 ⁸
Octanamide,N,N-dimethyl	10.98	171	(CAS)	1.0x10 ⁸	< 10 ⁷	< 10 ⁷
Furanone	11.35	85	(F)		4.0x10 ⁸	3.1x10 ⁸
Tetradecanamide	11.87	198	(CAS)	1.1x10 ⁸	1.0x10 ⁸	0.5x10 ⁸
Furanone	12.96	85	(F)	8.8x10 ⁸	1.2x10 ⁸	0.8x10 ⁸

^a Retention time (min).^b Molecular weight.

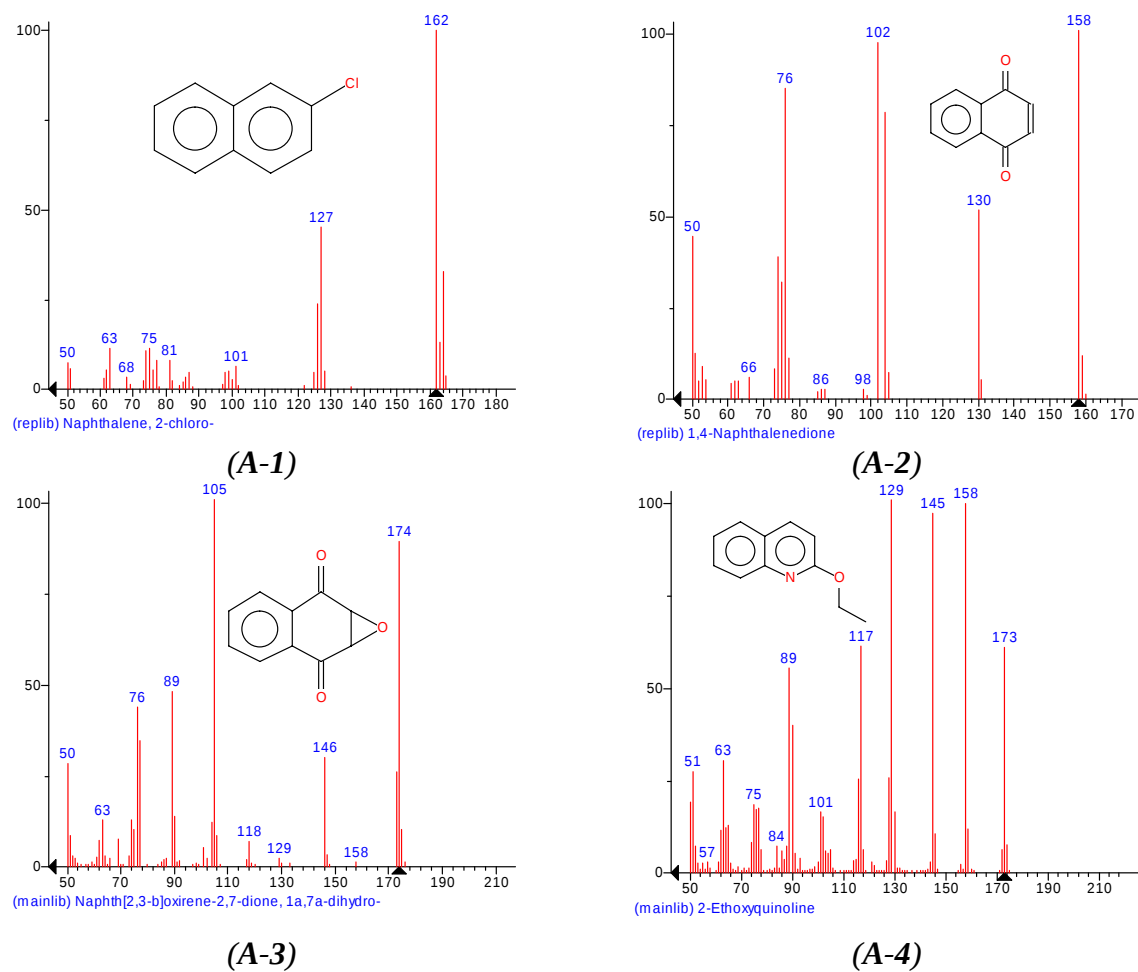


Figure 4.6 Mass spectra of components (A-1), (A-2), (A-3) and (A-4) produced by NAP electrooxidation

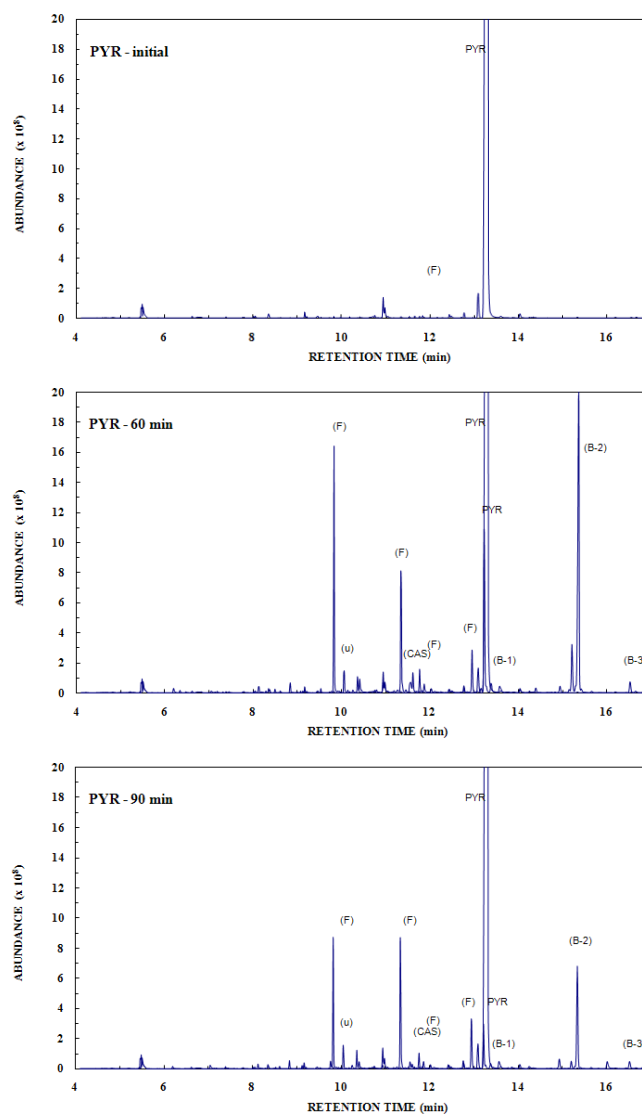


Figure 4.7 Chromatograms extracts obtained before, during (60 min) and after (90 min) of PYR electrooxidation in CAS surfactant solution. Current density = 9.23 mA/cm²; [Na₂SO₄] = 0.5 mg/L; [CAS] = 1 g/L

The GC-MS results of the intermediate products for PYR are presented in Figure 4.7 and Table 4.7. The peaks (B-1), (B-2), and (B-3) in the gas chromatogram were the intermediate products and were analyzed by mass spectroscopy. These components (B-1), (B-2), and (B-3) respectively corresponded to chloropyrene, benzo[c]cinnoline-2 chloro and sulfonyl-bis (2-nitriloxidophenyl), which were determined in conformity with NIST mass spectra library. The intermediates increased to a relatively high concentration at the start of the electrooxidation experiment, and then decreased with time, after 90 min of period of treatment. In particular, chloropyrene (B-2) drop to a very low concentration. It can be concluded that chloropyrene was generated during the initial steps and when the electrooxidation process pursued, it was gradually oxidized. PYR degradation was also studied by Wen *et al.* (2003) by using photocatalytic oxidation technique where PYR was preadsorbed on TiO₂. According to these authors, the ring-open reaction, hydroxylation and ketolysis occurred to produce some intermediate products (such as 4-oxapyrene-5-one, 1,6 or 1,8 pyrenediones, 4,5-phenanthrenedialdehyde and cyclopenta[def]phenanthrene). These intermediates were different to those recorded in the present study while treating PYR synthetic solution.

Table 4.7 By-products of PYR electrooxidation identified by GC-MS

Products	RT	MW	Peaks	Abundance (min)		
				0	60	90
Furanone	9.83	85	(F)		16×10^8	8.7×10^8
Unknown	10.06	99	(u)		1.5×10^8	1.5×10^8
Furanone	11.34	85	(F)		8.0×10^8	8.6×10^8
Hexadecanoic acid	11.77	73	(CAS)		1.6×10^8	1.1×10^8
Furanone	12.95	85	(F)		2.9×10^8	3.1×10^8
Pyrene	13.23	202	PYR	11.6×10^9	10.8×10^8	2.3×10^8
Benzo(c)cinnoline, 2-chloro	13.58	214	(B1)		0.2×10^8	0.2×10^8
Chloropyrene	15.34	236	(B2)		19.8×10^8	6.7×10^8
Sulfonyl-bis (2-nitriloxidophenyl)	16.53	240	(B3)		0.7×10^8	0.3×10^8

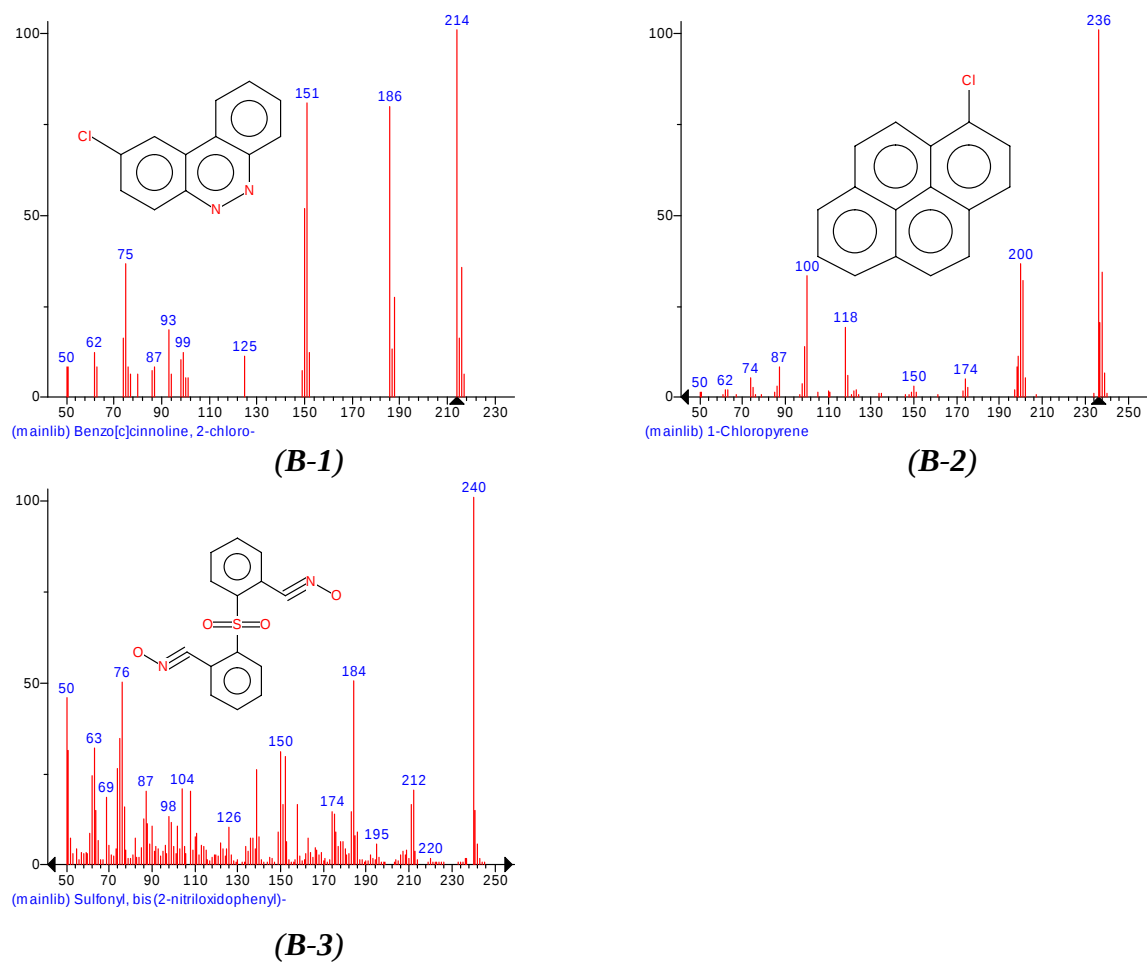


Figure 4.8 Mass spectra of components (B-1), (B-2) and (B-3) produced by PYR electrooxidation

Complementary study was carried in order to verify if the CAS was oxidized during electrolysis. The electrolysis cell was operated at a current density of $9.23\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ though 90min of treatment in the presence of $0.5\text{ g Na}_2\text{SO}_4/\text{L}$ with initial pH adjustment around 6.4 (to have the same initial conditions while electrolysing NAP and PYR synthetic solution). The GC-MS results of the intermediate products for CAS are presented in Figure 4.9 and Figure 4.10. After 60 min of electrolysis, four important peaks (C-1, C-2, C-3 and C-4) appeared in the gas chromatogram and represented the intermediate products. They were analyzed in detail by mass spectroscopy (Figure 4.10). These components C-1, C-2, C-3 and C-4 respectively corresponded to n-hexadecanoic acid, decanenitrile, 1-dodecanethiol, and furanone, 5-dodecyldihydro (by comparison of mass spectra with those of NIST mass spectra library). It could be seen that the concentration of these four intermediates increased during the first 60 min of the electrooxidation process, and then decreased with electrooxidation time, after 90 min of treatment. They all drop to a very low concentration. It can be concluded that all these four intermediates were generated during the initial steps and when the electrooxidation process pursued, they were gradually oxidized. Likewise, some compounds such as furanone (having low molecular weight) appeared during electrolysis.

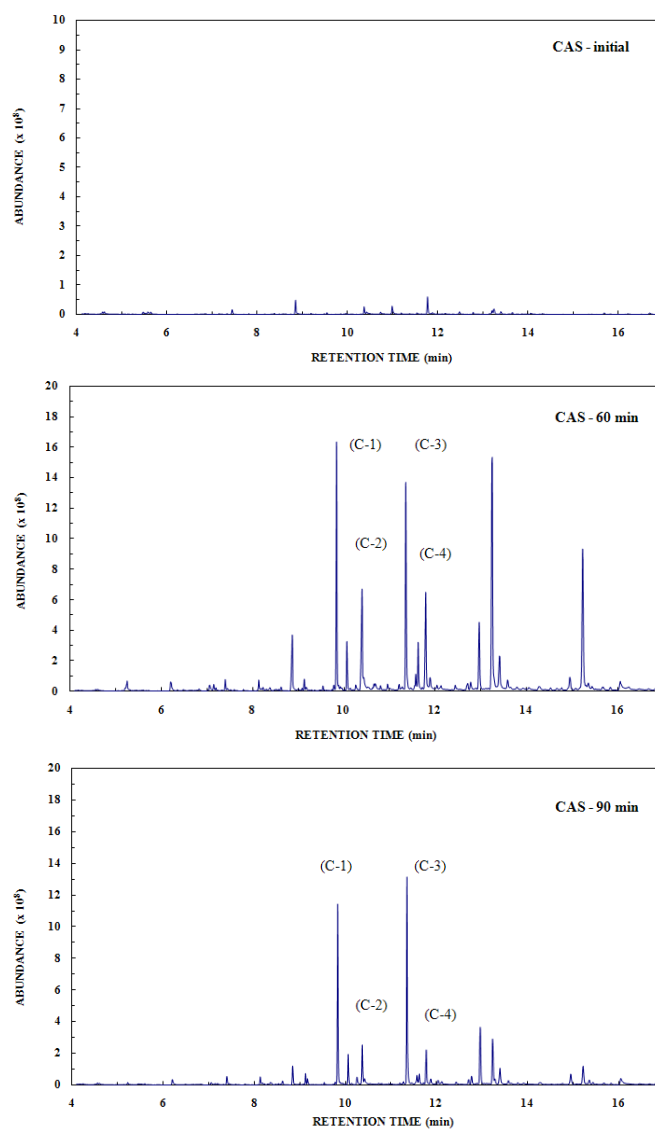
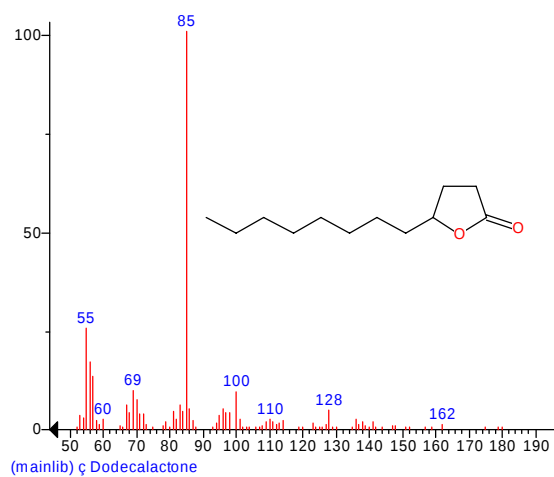
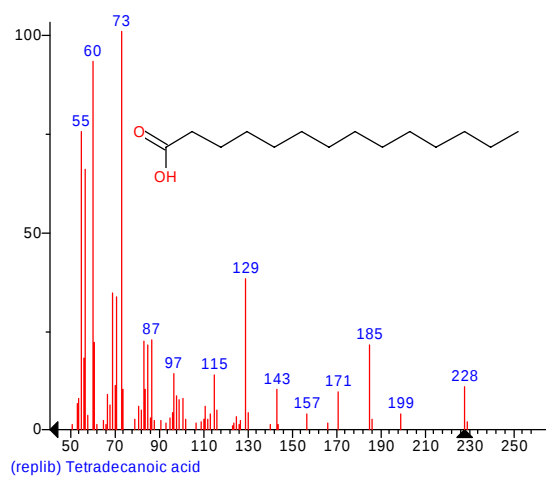


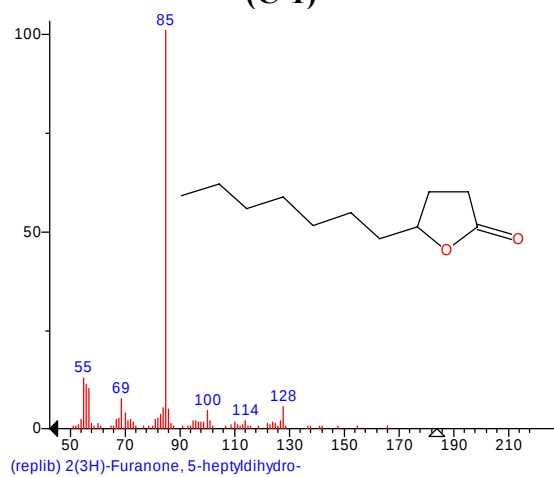
Figure 4.9 Chromatograms extracts obtained before, during (60 min) and after (90 min) by CAS electrooxidation. Current density = 9.23 mA/cm²; [Na₂SO₄] = 0.5 mg/L; [CAS] = 1/g/L



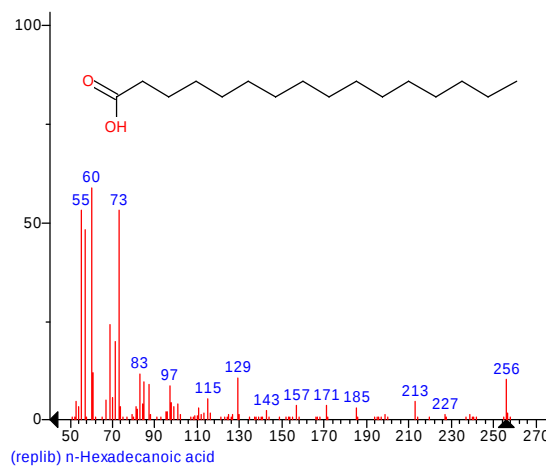
(C-1)



(C-2)



(C-3)



(C-4)

Figure 4.10 Mass spectra of some by-products of CAS electrooxidation

4.4.5 Proposed mechanisms of NAP and PYR degradation

Based on the primary intermediates identified, reaction pathways of the NAP degradation can be proposed (Figure 4.11). Firstly, hydroxyl radicals produced on the anode electrode react with NAP and lead to the formation of 1,4-naphthalenedione (A-2). Subsequently, 1,4-naphthalenedione is oxidized by the hydroxyl radicals and 1,4-naphthoquinone (A-3) is formed. Naphthoquinone compounds should consecutively transform via the next attacks of hydroxyl radicals into further intermediates, including ring-opened structures. The subsequent oxidation of the ring-opened structure may result in fully oxidized reaction products and leads to the formation of carbon dioxide (CO_2). This hypothesized of CO_2 formation is based on the results described elsewhere (Tran *et al.* 2009). In the previous study, the performance of the electrolytic cell has been evaluated by the measurements of both DOC and TOC while treating synthetic solution containing various concentration of PAH. The yields of DOC and TOC removal were 62% and 27%, respectively. The relatively low yield of TOC removal (27%) compared to 62% of COD removal, indicated that only a small fraction of PAH was completely oxidized into water and carbon dioxide, the majority of the pollutants being transformed into small molecules that reduce the oxygen demand in the treated-solution. Another pathway of NAP degradation proposed in the Figure 4.11 is based on the possibility of the formation of hypochlorous acid (generated via chloride ion oxidation at the anode) during electrolysis, which can then react with NAP to form chloronaphthalene (A-1), followed by rearomatization and formation of 2-ethoxyquinoline (A-4). Ethoxyquinoline should be subsequently transformed via next attacks of hydroxyl radicals into further intermediates, including ring-opened structures. On the other hand, NAP could be directly oxidized into ethoxyquinoline (A-4). Considering the PYR solution, according to the primary intermediates found during electrolysis, reaction pathways of the PYR

degradation can also be proposed. Chloropyrene (B-2) is generated owing to hypochlorous acid reaction with PYR, followed by rearomatization and formation of benzo(c)cinnoline, 2-chloro (B-1). Benzo(c)cinnoline, 2-chloro can then be oxidized by hydroxyl radicals to form sulfonyl-bis (2-nitriloxidophenyl) (B-3), which should be consecutively transformed into further intermediates, including possible ring-opened structures.

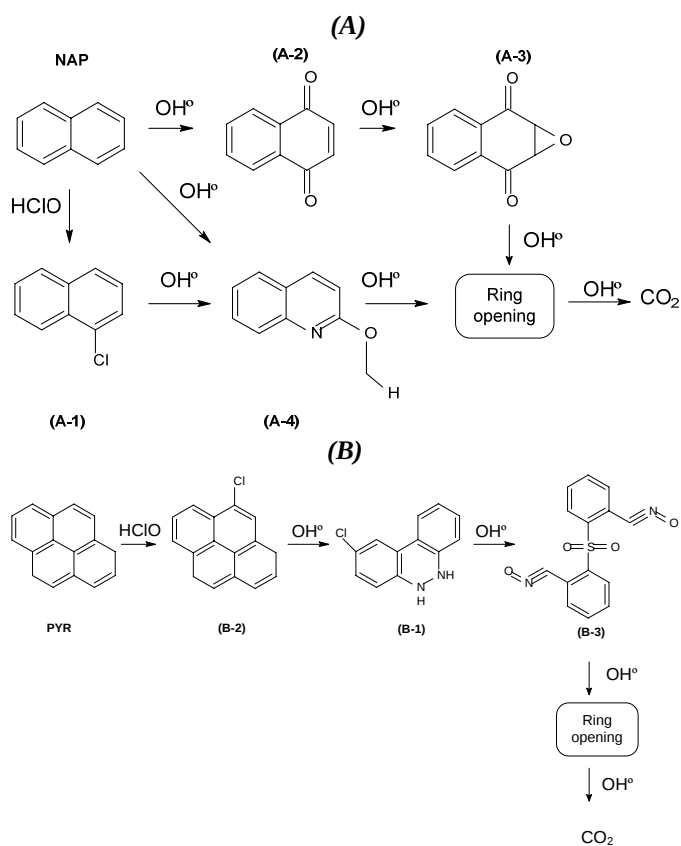


Figure 4.11 NAP (A) and PYR (B) electrooxidation pathways in the presence of CAS

4.5 Conclusion

This study has shown the possibility to use an electrochemical technique to oxidize efficiently PAH from COS and from NAP and PYR synthetic solutions in comparison to traditional Fenton oxidation process. Using electrochemical oxidation, the sum of PAH concentrations for 16 PAH investigated in COS could be optimally diminished up to 80-82% by imposing a current density of 9.23 mA/cm^2 and a pH of 4.0 or 7.0 for 90-min reaction period in the electrolysis cell. By comparison, the best yield (46%) of Fenton oxidation process for PAH degradation in COS was recorded while imposing $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ molar ratio of 11.0 (with $1.7 \text{ mol Fe}^{2+}/\text{L}$) and a pH of 4.0. However, the treatment cost of electrochemical treatment ($5.11 \text{ US\$/m}^3$) operated at the optimal current density of 9.23 mA/cm^2 was four times higher than that ($1.28 \text{ US\$/m}^3$) recorded while applying the Fenton oxidation process using a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ molar ratio of 11.0. The cost included only, energy and chemicals consumption.

The electrochemical oxidation of individual NAP and PYR solutions have been then submitted to electrooxidation in order to monitor the formed intermediates by the measurement of COD and the use of GC-MS analytical techniques by comparison with NIST mass spectra library. The rates of PYR and NAP degradation while treating individually NAP and PYR solutions were quite similar to those recorded in COS (79% of NAP removal and 74% of PYR removal), whereas 46% of COD was removed using either NAP or PYR solution. Likewise, NAP and PYR decompositions exhibited behaviours of the first-order reaction with a rate coefficient (k) of 0.015 min^{-1} and 0.011 min^{-1} . The intermediate products formed during electrooxidation of NAP and PYR in solution were determined and the reaction pathways of the NAP and PYR degradation are proposed. NAP is mainly transformed via direct oxidation. Naphthalenedione and naphthoquinone are successively formed through the oxidation induced by hydroxyl radicals

and naphthoquinone should consecutively transform into further intermediates, including ring-opened structures. Likewise, chloronaphthalene is also formed via attack of hypochlorous acid (generated in solution via chloride ion oxidation at the anode). During oxidation of PYR solution, PYR is mainly transformed to chloropyrene followed by rearomatization and formation of benzo(c)cinnoline, 2-chloro. Benzo(c)cinnoline, 2-chloro is then oxidized by hydroxyl radical to form sulfonyl-bis (2-nitriloxidophenyl).

4.6 Acknowledgments

Sincere thanks are extended to the Canada Research Chairs and to the National Sciences, Engineering Research Council of Canada and Filter Innovations Inc. for their financial to this study.

4.7 Nomenclature

ACA	Acenaphtene;
ACN	Acenaphtylene;
ANT	Anthracene;
AOPs	Advanced oxidation processes;
BAA	Benzo(a)anthracene;
BAP	Benzo(a)pyrene;
BDD	Boron-doped diamond
BJK	Benzo(b,j,k)fluoranthene;
BPR	Benzo(ghi)perylene;
CAS	Cocamidopropyl Hydroxysultaine (surfactant);
CHR	Chrysene;
CMC	Critical micelle concentration;
COD	Chemical oxygen demand;
COS	Creosote oily solution;
DAN	Dibenzo(a,h)anthracene;
DSA	Dimensionally stable anodes;
FUR	Furanone;
FLE	Fluoranthene;
FLU	Fluorene;
GC	Gas chromatograph;
INP	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene;
K _m	Michelle/water partition coefficient;
K _{ow}	Octanol/water partition coefficient;
MEN	2-Methyl naphtalene;
MS	Mass spectrometer;
MSR	Molar solubilization ratio;
MW	Molecular weight;
NAP	Naphthalene;
NIST	National Institute of Standards and Technology;
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon;
PHE	Phenanthrene;
PVA	Polyvinyl alcohol;
PYR	Pyrene;
RT	Retention time;
SIFIS	Selected ion and full ion scanning;
TOC	Total organic carbon.

4.8 References

- Becker, L., Matuschek, G., Lenoir, D., and Kettrup, A. (2001). "Leaching behaviour of wood treated with creosote". *Chemosphere*, 42, 301-308.
- Beltràn, F., González, M., Rivas, F.J., and Alvarez, P. (1998). "Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbon in water". *Water Air Soil Pollut.*, 105, 685-700.
- Betts, W.D. (1990). "*Information about coal-tar creosote for wood*". Proceedings of the International Tar Conference, Paris, France.
- Bongo, G., Mercier, G., Drogui, P., and Blais, J.F. (2008). "Treatment of PAH-contaminated aluminium wastes by flotation using amphoteric surfactants". *Environ. Technol.*, 29(4), 479-488.
- Chartier, M., Dhenain, A., Mercier, G., Blais, J.F., Drogui, P., and Bongo, G. (2008). "*A process and system for treating waste from aluminium production containing PAH and fluoride ions by flotation and stabilization*". Canada Patent pending, No. 2,631,092.
- Chen, X., and Chen, G. (2006). "Anodic oxidation of orange II on Ti/BDD electrode: variable effects". *Sep. Purif. Technol.*, 48, 45-49.
- Comninellis, C. (1994). "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment". *Electrochimica Acta*, 39(11-12), 1857-1862.
- Comninellis, C., and Pulgarin, C. (1991). "Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes". *J. Appl. Electrochem.*, 21, 703-708.
- Deng, Y., and Englehardt, J.D. (2007). "Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment". *Waste Manag.*, 27, 380-388.
- Drogui, P., Blais, J.F., and Mercier, G. (2007). "Review of electrochemical technologies for environmental applications". *Recent Patent Eng.*, 1, 257-272.

- Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C., and Rambaud, A. (2001). "Hydroxide peroxide production by water electrolysis: Application to disinfection". *J. Appl. Electrochem.*, 31, 877-882.
- Edwards, D.A., Luthy R.G., and Liu, Z. (1991). "Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions". *Environ. Sci. Technol.*, 25(1), 127-133.
- Engwall, M.A., Pignatello, J.J., and Grasso, D. (1999). "Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction". *Water Res.*, 33(5), 1151-1158.
- Flotron, V., Delteil, C., Pedellec, Y., and Camel, V. (2005). "Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process". *Chemosphere*, 59, 1427-1437.
- Goel, R.K., Flora, J.R.V., and Ferry, J. (2003). "Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration". *Water Res.*, 37, 891-901.
- Gouvernement of Canada. (1993). "*Matières résiduelles imprégnées de créosote. Loi Canadienne sur la protection de l'environnement, liste des substances d'intérêt prioritaire*". Report No. En 40-215/13-F, Ottawa, Ontario, Canada (in French).
- Grimm, J., Bessarabov, D., and Sanderson, R. (1998). "Electroassisted method for water purification". *Desalination*, 115, 285-294.
- Hykrodova, L., Jirkovsky, J., Mailhot, G., and Bolte, M. (2000). "Fe(III) photoinduced and Q-TiO₂ photocatalysed degradation of naphthalene: comparaison of kinetics and proposal of mechanism". *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 151, 181-193.
- Ikarashi, Y., Kaniwa, M., and Tsuchiya, T. (2006). "Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons and water-extractable phenols in creosotes and creosote-treated woods made and procurable in Japan". *Chemosphere*, 60(9), 1279-1287.

- Juhasz, A.L., and Naidu, R. (2000). "Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene". *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 45(1-2), 57-88.
- Kang, Y.W., and Hwang, K.Y. (2000). "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process". *Water Res.*, 34(10), 2786-2790.
- Kim, S., Kim, T., and Park, C. (2003). "Electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol using a RuO₂/Ti anode". *Desalination*, 155, 49-57.
- Kraft, A., Stadelmann, M., Blaschke, M., Kreysig, D., Sandt, B., Schröder, F., and Rennau, J. (1999). "Electrochemical water disinfection, Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions". *J. Appl. Electrochem.*, 26, 861-868.
- Kuo, W.G. (1992). "Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent". *Water Res.*, 26(7), 8801-8886.
- Land, H., and Hammerich, O. (2001). "*Organic electrochemistry*". Marcel Dekker Inc., New York, N.Y., 1185 p.
- Latimer, J.S., and Zheng, J. (2003). The sources, transport, and fate of PAH in the marine environment. In "*PAH: An ecotoxicological perspective*". Douben, P.E.T. (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, London, England.
- Lin, S.H., and Lo, C.C. (1997). "Fenton process for treatment of desizing wastewater". *Water Res.*, 31(80), 2050-2056.
- Lissens, G., Pieters, J., Verhaege, M., Pinoy, L., Verstraete, W. (2003). "Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes". *Electrochimica Acta*, 48(12), 1655-1663.
- Lucy, C.A., and Tsang, J.S.W. (2000). "Determination of surfactant concentration using micellar enhanced fluorescence and flow injection titration". *Talanta*, 50(6), 1283-1289.

- Martinez-Huitle, C.A., and Ferro, S. (2006). "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes". *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1324-1340.
- Matskevich, E.S., and Slipchenko, A.V. (1993). "Role of surface oxygen complexes on different anodes in the electrolysis of aqueous solutions". *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 66, 1493.
- Mercier, G., Blais, J.F., and Chartier, M. (2007). "Décontamination à l'échelle pilote de sols pollués en métaux toxiques par traitement physique et lixiviation chimique". *J. Environ. Eng. Sci.*, 6(1), 53-64 (in French).
- Morao, A., Lopes, A., De Amorin, M.T.P., and Goncalves, I.C. (2004). "Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment". *Electrochimica Acta*, 49, 1587-1595.
- Mouton, J., Mercier, G., and Blais, J.F. (2009). "Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation". *Water Air Soil Pollut.*, 197(1-4), 381-393.
- Panizza, M., and Cerisola, G. (2004). (Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater". *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5470-5475.
- Panizza, M., Cristina, C., and Cerisola, G. (2000). "Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants". *Water Res.*, 34(9), 2601-2605.
- Panizza, M., Delucchi, M., and Cerisola, G. (2005). "Electrochemical degradation of anionic surfactants". *J. Appl. Electrochem.*, 35(4), 357-361.
- Panizza, M., Zolezzi, M., and Nicolella, C. (2006). "Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, 225-232.
- Rajeshwar, K., and Ibanez, J. (1997). "*Environmental electrochemistry – Fundamentals and applications in pollution abatement*". Academic Press, San Diego, CA.

- Rao, N.N., Somasekhar, K.M., Kaul, S.N., and Szpyrkowicz, L. (2001). "Electrochemical oxidation of tannery wastewater". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 1124-1131.
- Romero, M.C., Cazau, M.C., Giorgieri, S., and Arambarri, A.M. (1998). "Phenanthrene degradation by microorganisms isolated from a contaminated stream". *Environ. Pollut.*, 101(3), 355-359.
- Sigman, M.E., Schuler, P.F., Ghosh, M.M., and Dabestani, R.T. (1998). "Mechanism of pyrene photochemical oxidation in aqueous and surfactant solutions". *Environ. Sci. Technol.*, 32(24), 3980-3985.
- Stichnothe, H., Keller, A., Thiming, J., Lohmann, N., and Calmano, W. (2002). "Reduction of tributyltin (TBT) and other organic pollutants of concern in contaminated sediments by means of an electrochemical oxidation". *Acta Hydrochimica Hydrobiologica*, 30(2-3), 87-93.
- Stichnothe, H., Calmano, W., Arevalo, E., Keller, A., and Thiming, J. (2005). "TBT-contaminated sediments. Treatment in a pilot scale". *J. Soils Sediments*, 5, 21-29.
- Tang, W.Z., and Huang, C.P. (1996). "2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton reagent". *Environ. Technol.*, 17, 1371-1378.
- Tran, L.H., Drogui, P., Mercier, G., and Blais, J.F. (2009). "Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode". *J. Hazard. Mater.*, (in press).
- Trapido, M., Veressinina, Y., and Munter, R. (1995). "Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions - a kinetic study". *Environ. Technol.*, 16(8), 729-740.
- USEPA (1984). "Creosote - special review position. Document 2/3". U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

- Wang, A., Qu, J., Liu, H., and Ge, J. (2004). "Degradation of azo dye acid red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process". *Chemosphere*, 55(9), 1189-1196.
- Wen, S., Zhao, J. Sheng, G., Fu, J., and Peng, P. (2003). "Photocatalytic reactions of pyrene at TiO₂/water interfaces". *Chemosphere*, 50, 111-119.
- Yavuz, Y., and Caporal, A.S. (2006). "Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium metal oxide electrode". *J. Hazard. Mater.*, B136, 296-302.
- Yeung, K.K.C., and Lucy, C.A. (1997). "Suppression of electroosmotic flow and prevention of wall adsorption in capillary zone electrophoresis using zwitterionic surfactants". *Anal. Chem.*, 69(17), 3435-3441.

CHAPITRE 5

COUPLING EXTRACTION-FLOTATION WITH SURFACTANT AND ELECTROCHEMICAL DEGRADATION FOR THE TREATMENT OF PAHs CONTAMINATED HAZARDOUS WASTES

Le Chapitre 5 est constitué de l'article suivant:

Lan-Huong Tran, Patrick Drogui, Guy Mercier and Jean-François Blais (2009) Coupling extraction-flotation with surfactant and electrochemical degradation for the treatment of PAHs contaminated hazardous wastes. Article soumis à *Journal of Hazardous Materials* le 21 janvier 2009.

5. COUPLING EXTRACTION-FLOTATION WITH SURFACTANT AND ELECTROCHEMICAL DEGRADATION FOR THE TREATMENT OF PAH CONTAMINATED HAZARDOUS WASTES

5.1 Abstract

The performance of a two-stage process combining extraction of PAH with an amphoteric surfactant (CAS) followed by electrooxidation of PAH-foam concentrate was studied for the decontamination of aluminum industry wastes (AIW) and polluted soils. The PAH suspensions extracted from AIW and soils were treated in a 2 L-parallelepipedic electrolytic cell containing Ti/RuO₂ anodes and stainless steel cathodes. Current densities varying from 4.6 to 18.5 mA cm⁻² have been tested in absence and presence of a supporting electrolyte (0.1 to 0.5 g Na₂SO₄ L⁻¹). The best performance for PAH degradation was obtained while the electrolytic cell was operated during 90 min at a current density of 9.2 mA cm⁻², with a total solids concentration of 20 g L⁻¹, and in presence of 0.25 g Na₂SO₄ L⁻¹. The application of the process on AIW (initial PAH content: 3 424 mg kg⁻¹) allowed extracting 42% of PAH, whereas 50% of PAH was electrochemically degraded in the resulting foam suspensions. By comparison, 44 to 60% of PAH was extracted from polluted soils (initial PAH content: 1 758 to 4 160 mg kg⁻¹) and 21 to 55% of PAH was oxidized in the foam suspensions. The electrochemical treatment cost (including only electrolyte and energy consumption) recorded in the best experimental conditions varied from 99 to 188 USD \$ per metric ton of soils or AIW treated.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbon; Electrochemical degradation; Electro-oxidation; Hydroxyl radical; Ruthenium oxide on titanium electrode; Flotation; Amphoteric surfactant

5.2 Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are chemical compounds having two or more fused aromatic rings produced by incomplete combustion of organic material such as coal, diesel, wood and vegetation. They are generally found from both natural and industrial sources. In particular, they are found in soils and sediments that are contaminated by oil, coal, tar or by industrial activities [1]. Industrial wastes especially aluminum wastes have high PAH contamination. The PAH contamination from the aluminum industry wastes (AIW) results from the Söderberg technology for transformation of alumina to aluminum. PAH are present as products in the pitch and coke which is used in the construction of the anodes of electrolytic cells during the electrolytic reduction of alumina to aluminum. The PAH are generally associated with fine particles, and are mainly localized in the by-products originating from the cleaning systems of air purification and ventilation in the industry [2].

There is interest in these compounds because of their toxic, mutagenic and carcinogenic properties [3]. Consequently, it is important to prevent the transport of these pollutants into environment. PAH are hydrophobic compounds and their persistence in the environment is mainly due to their low solubility (Table 5.1). Due to their low solubility they have a tendency to strongly bind with the particles (clay minerals and organic matter) present in the contaminated wastes (e.g. soils, aluminum waste). Therefore, the extraction with surfactant could be considered as the first stage to enhance PAH solubility. The PAH are desorbed with surfactant and PAH present in the solution could be degraded in a second stage using an appropriate treatment.

Surfactants are amphiphilic compounds possessing both hydrophilic and hydrophobic groups (hydrocarbon chain (the tail) and a hydrophilic polar group (the head)). The presence of

surfactant in the bulk solution phase causes an increase in the free energy of the system. To lower the free energy, the surfactant molecules concentrate at surface and interface, and lower the surface tension [4]. The molecules of surfactant react with the molecules of PAH (hydrophobic molecules) via hydrophilic micelles production [1,5]. At low concentrations, surfactants dissolve as solubilized macromolecules. At high concentrations, surfactants form micellar structures [6]. The concentration at which first micelle appears is called critical micellar concentration (CMC) [7]. Beyond the CMC, addition of surfactant has no effect on surface tension. CMC varies for each surfactant and is a function of temperature, ionic bonds and the presence of organic and/or mineral additives [8], nature of the functional groups at the interface, molecular structure, aqueous phase environment (pH, temperature, additives, electrolyte) [7]. Once PAH solubilized and entered into wastewater, it is difficult to remediate by conventional water treatment method, as they are recalcitrant and non-reactive in water [9]. It is a reason for which many research efforts have been carried out to find suitable methods for remediation of contaminated wastes (including soils and AIW) and water environments contaminated with PAH. PAH degradation can be achieved through some treatment methods, such as chemical advanced oxidation [10-13], electrochemical oxidation [14-15], or biological oxidation using micro-organisms [16-17]. Among these methods, an environmentally friendly approach for PAH degradation in aqueous solution could be based on the use of electrochemical oxidation, which has been widely applied for the treatment of different effluents: textile effluent [18], landfill leachate [19-20], olive oil wastewater [21], sewage sludge [21], tannery effluent [22-23] using different electrode materials. Electrochemical treatment is generally characterized by simple equipment, easy operation, brief retention time and negligible equipment for adding chemicals. According to Rajeshwar and Ibanez [24] benefits from using electrochemical techniques include:

environmental compatibility, versatility, energy efficiency, safety, selectivity, amenability to automation and cost effectiveness. Previous work in our laboratory [25] demonstrated that electro-oxidation process could be effectively used for treating oily-creosote effluent strongly loaded with PAH. The sum of PAH concentrations could be optimally diminished up to 80-82%, whereas 84% of petroleum hydrocarbons (C_{10} - C_{50}) was removed. Removal yields of 69% and 62% have also been measured for O&G and COD, respectively.

The objective of the present study is to evaluate a method of treatment consisting of two combined techniques: extraction of PAH from AIW and polluted soils by an adequate surfactant previously selected, followed by electrochemical degradation of PAH compounds collected in the previous extraction stage. The flowsheet of the process is shown in Figure 5.1. To our knowledge, no study has been conducted to investigate PAH extraction from AIW in the presence of surfactant followed by electro-oxidation of PAH. Primarily, the selection of the adequate surfactant (CAS: Cocamidopropyl hydroxysultaine) and its concentration was based on previous studies [25-27]. Secondly, the electrochemical degradation process was conducted with foam concentrate suspensions (FCO) loaded with PAH. The effects of current density, supporting electrolyte and total solids (TS) concentration on PAH degradation were examined while treating AIW. The best conditions determined while treating the FCO from AIW were then applied for decontaminated FCO from three polluted soils.

Table 5.1 **Physical and chemical properties of PAH analyzed in the contaminated wastes and criteria established by the Environment Ministry of Québec**

PAH	Abbreviation	Molecular structure	Number of aromatic rings	M.W. (g mol ⁻¹)	Aqueous solubility (25°C, mg L ⁻¹)	Octanol/water partition coeff. (log K _{ow}), 25°C	Soil Criteria C (mg kg ⁻¹) ^a	Permissive levels HW (mg kg ⁻¹) ^b
Naphthalene	NAP	C ₁₀ H ₈	2	128	31.7	3.37	50	-
2-Methyl-naphtalene	MEN	C ₁₁ H ₁₀	2	142	24.6	3.87	10	-
Acenaphthylene	ACN	C ₁₂ H ₈	3	152	3.93	4.07	100	-
Acenaphtene	ACA	C ₁₂ H ₁₀	3	154	1.93	3.98	100	-
Fluorene	FLU	C ₁₃ H ₁₀	3	166	1.83	4.18	100	-
Phenanthrene	PHE	C ₁₄ H ₁₀	3	178	1.2	4.45	50	-
Anthracene	ANT	C ₁₄ H ₁₀	3	178	0.076	4.45	100	-
Fluoranthene	FLE	C ₁₆ H ₁₀	4	202	0.23	4.9	100	10 000
Pyrene	PYR	C ₁₆ H ₁₀	4	202	0.077	4.88	100	1 000
Benzo(a)anthracene	BAA	C ₁₈ H ₁₂	4	228	0.0094	5.61	10	1 000
Chrysene	CHR	C ₁₈ H ₁₂	4	228	0.0018	5.63	10	1 000
Benzo(b,j,k)fluoranthene	BJK	C ₂₀ H ₁₂	5	252	0.0015	6.04	30	1 000
Benzo(a)pyrene	BAP	C ₂₀ H ₁₂	5	252	0.0016	6.06	10	1 000
Dibenzo(a,h)anthracene	DAN	C ₂₂ H ₁₄	5	278	0.0005	6.84	10	1 000
Indeno (1,2,3-c,d)pyrene	INP	C ₂₀ H ₁₂	6	276	0.062	6.58	10	1 000
Benzo(ghi)perylene	BPR	C ₂₀ H ₁₂	6	276	0.0003	6.50	10	-

^a *Recommendation of the Ministry of Environment and Fauna of Québec: soil contamination criteria for commercial and industrial use.*

^b *Recommendation of Ministry of Environment and Fauna of Québec : maximum limit of PAH for hazardous residual matter for the environment.*

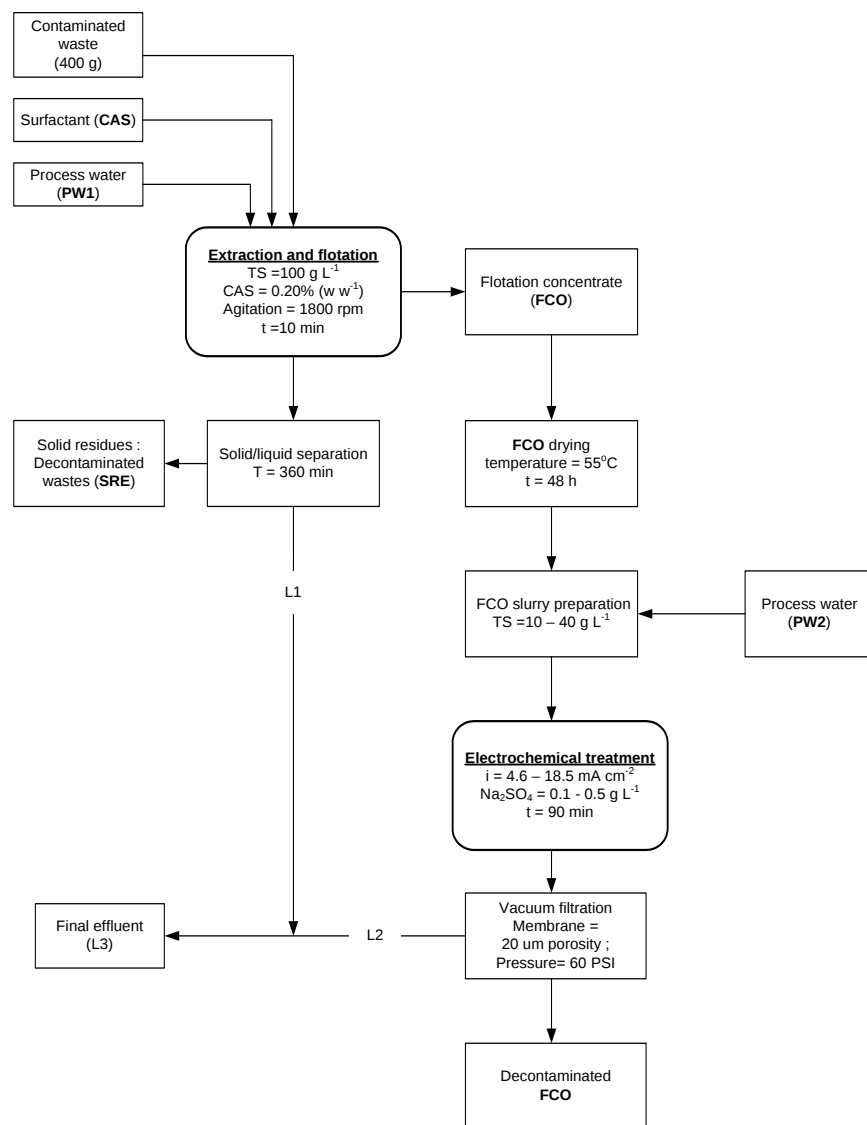


Figure 5.1 Flowsheet of the PAH decontamination process of contaminated hazardous wastes

5.3 Materials and methods

5.3.1 Aluminium waste samples

The aluminum industry wastes (AIW) were obtained from an aluminum industry located in the province of Québec (Canada). This AIW is considered as hazardous waste. The sampling was carried out using a shovel into polypropylene containers of 20 L capacity. The samples were collected under vacuum filter and contained 5% of moisture (95% TS), 225 g Al kg⁻¹ and 76 g C kg⁻¹. Other inorganic elements such as sulfur (2.1 g kg⁻¹), calcium (18.1 g kg⁻¹) and sodium (29 g kg⁻¹) were also measured (Table 5.2). Various collected samples were stored in the dark and at ambient temperature throughout the study awaiting complementary analyses in terms of PAH content. The samples were subjected to particle size analysis. The analysis was carried out using a dry sieving apparatus of Ro-Tap horizontal jolts and the separation of the residues was accomplished in five different particle size categories (5 to 50 mm, 2 to 5 mm, 1 to 2 mm, 500 to 1000 µm and < 500 µm). In this work, the fraction of particles smaller than 2 mm and larger than 0.5 mm has been used.

5.3.2 Soil samples

The three types of soils (Medric soil (Soil-1), Black soil (Soil-2) and CEMRS soil (Soil-3)) used in this study were obtained from different sites located in the province of Québec (Canada). Each sample was taken out from a confidential site and information related to the contamination history was not available. Prior to the PAH extraction procedure, the samples were subjected to a screening of coarser particles using a screen having a pore size of 2.0 mm. The properties and

composition of these soils are presented in Table 5.2. The soil samples had a moisture content varying from 3.2 to 12.5% (w w⁻¹), and a density ranging between 2.7 and 3.2 g cm⁻³.

Table 5.2 Properties and composition of the hazardous wastes and soils

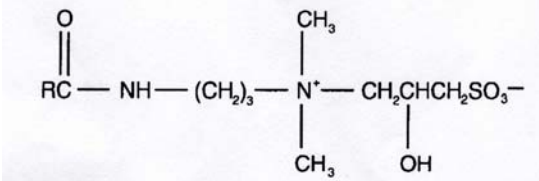
Parameters	Units	AIW	Soil - 1	Soil - 2	Soil - 3
Moisture (%)	% (w.w ⁻¹)	5.0	12.5	11	3.2
Density	g.cm ⁻³			3.2	2.7
pH		7.1	2.1	6.7	8.4
Total carbon (C)	g.kg ⁻¹	76		38	86
Sulphur (S)	g.kg ⁻¹	2.1		1.5	0.9
Sodium (Na)	g.kg ⁻¹	29		20.5	0.3
Potassium (K)	g.kg ⁻¹	-		17.2	691
Aluminium (Al)	g.kg ⁻¹	225		-	-
Calcium (Ca)	g.kg ⁻¹	18.1		19.4	37.1

5.3.3 PAH extraction with surfactant

The PAH extraction from AIW and soils was performed in a Denver flotation cell (Joy Manufacturing Company, Denver, Colorado, USA), containing 400 g of polluted wastes mixed with 4.0 L of tap water (process water, PW1). The homogenization of the pulp obtained (10% TS (w v⁻¹)) was carried out by mixing for 10 min at a speed of 1 800 rpm at room temperature. Thereafter, the pulp conditioning was carried out by addition of an amphoteric surfactant (CAS, Chemron Co., Ohio, USA) at a concentration of 0.20% (w w⁻¹). The properties of the CAS are summarized in Table 5.3. At the end of the conditioning stage, flotation was carried out at the time of the opening of the air valve in the cell. Air flow rate within the pulp was adjusted to 1 mL min⁻¹. The foam was formed and moved up to the surface of the pulp. After each flotation step, the flotation concentrate (comprised of foam and fine particles) named as FCO, was recovered by overflow in a container. FCO was dried for 48 h at 55°C, and weighed in order to

determine the TS of the hazardous wastes. Quantities of 1 to 2 g of FCO were isolated from the Soxhlet extraction step for PAH analysis. At the end of flotation, the non-floating material, named as solid residues (SRE) was subjected to sedimentation in a 4 L Pyrex cylinder. After 6 h of sedimentation, the supernatant (L1) was carefully withdrawn from the cylinder and SRE were recovered for the analysis of residual PAH.

Table 5.3 Properties of the CAS surfactant [42-43]

Names		<i>Cocoamidopropyl hydroxysultaine (CAS)</i>
Molecular Structure		
Formula		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{-N(OH)-}(\text{CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{SO}_3^-$
Molecular weight	(g mol ⁻¹)	452
Density	(g mL ⁻¹)	1.11
CMC	(M)	5×10^{-5}
Biodegradability	(%)	96%

5.3.4 Preparation of FCO suspension for electrochemical treatment

The FCO suspensions were prepared in 500 mL Erlenmeyer flasks with stainless steel cap containing 1.5 to 6.0 g of dry FCO, in which 300 mL of tap water was added. The Erlenmeyer flasks were maintained in an orbital shaker (Lab-Line Instruments Inc., model 3520) at 250 rpm and at room temperature for a period of 24 h. The resulting slurries were transferred into an electrolytic cell containing 1.2 L of tap water (process water, PW2). The mixtures were then agitated for a period of 30 min before the current intensity was imposed for electrochemical treatment of the FCO.

5.3.5 Electrochemical oxidation of FCO suspension

Electrochemical degradation of PAH in FCO slurry was carried out in a batch electrolytic cell made of acrylic material with a dimension of 12 cm (width) x 12 cm (length) x 19 cm (depth). The electrode sets (anode and cathode) consisted of ten parallel pieces of metal with a distance inter-electrode of 1 cm. Five anodes and five cathodes alternated in the electrode pack. The electrodes were placed in stable position and submerged in the FCO suspensions. The anodes were made of expanded titanium (Ti) covered with ruthenium oxide (RuO_2), each one having a solid surface area of 65 cm^2 and a void area of 45 cm^2 . The cathodes were made of plates of stainless steel (SS, 316L) having a surface area of 110 cm^2 (10 cm width x 11 cm height). The electrodes were placed 2 cm from the bottom of the cell. Mixing in the cell was achieved by a Teflon-covered stirring bar installed between the set of electrodes and the bottom of the cell. For all tests, a working volume of 1.5 L of FCO suspension was used. The anodes and cathodes were connected respectively to the positive and negative outlets of a DC power supply Xantrex XFR 40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, ON, Canada) with a maximum current rating of 70 A at an open circuit potential of 40 V. Current was held constant for each run. Between two tests, electrolytic cell (including the electrodes) were cleaned with 5% (v v^{-1}) nitric acid solution for at least 30 min and then and then rubbed with a sponge and rinsed with tap water. At the end of the electrochemical treatment, FCO slurry underwent vacuum filtration on Whatman membrane no. 4 ($20 \mu\text{m}$ pore size). The solid residue obtained after filtration constituted the decontaminated FCO residues. Liquid fraction, L2 was mixed together with the liquid L1 and the mixture constituted the final effluent as shown in Figure 5.1.

It is worth noting that the first set of electrodegradation experiments consisted to test different operating parameters such as, current densities (4.06 to 18.46 mA cm^{-2}), electrolyte

concentration (100 to 500 mg Na₂SO₄ L⁻¹), pulp density (1.0 to 4.0% TS) in order to determine the optimal conditions (reduce cost and increase effectiveness) for treating FCO slurry from AIW. Sodium sulfate was analytical grade reagent and supplied by Fisher Scientific. During these assays, the residual PAH concentrations were measured to evaluate the performance of the experimental unit in oxidizing these refractory organic compounds. Once the appropriate values of these parameters were determined, the optimal conditions were repeated in triplicate to verify the effectiveness and the reproducibility of the electro-oxidation process. The best conditions determined while treating FCO slurry from AIW were then applied for decontaminated of FCO slurry from soils.

5.3.6 Analytical techniques

The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with Ag/AgCl reference cell. A conductivity meter (Oakton Model 510) was used to determine the ionic conductivity of the effluent. The temperature of treated-effluent was monitored using a thermo-meter (Cole-Parmer model Thermo Scientific Ertco). Moisture content was determined according to the method 2540B [28]. Total carbon (C), total nitrogen (N) and sulfur (S) were analyzed by a CHNS Leco analyser. Granulometry was analyzed using five sieves sizes as follows: 2-1-0.5-0.25-0.125-0.0053 mm as described in Mercier *et al.* [29]. Calcium (Ca), potassium (K), and sodium (Na) were analyzed by ICP-AES as described in Djedidi *et al.* [30].

Analyses of PAH were carried out after Soxhlet extraction [31]. Dichloromethane was used as extraction solvent of PAH. The solid sample was Soxhlet extracted for 24 h using 300 mL of dichloromethane (MA. 400-PAH 1.1, 2003). After the extraction was complete, the extraction

solution was concentrated to approximately 5 mL using a rotary evaporator (Büchi Rotavapor-R, Rico Instrument Co.) under reduced pressure in a water bath at lower than 26°C.

PAH were quantified using a Perkin Elmer, model Clarus 500 gas chromatograph coupled mass spectrometer (GC-MS) on a VF-5MS-CFS column (0.25 mm diameter, 30 m long and 0.25 µm film thickness) operated with a mass range between m/z 50 and 450. The GC column temperature was programmed as follows: it was first maintained at 80°C for 2 min, then heated at a rate of 15°C min⁻¹ up to 220°C and then heated at a rate of 5°C min⁻¹ up to 320°C, after which it was held at this temperature for 5 min. The injection temperature was maintained at 250°C. The carrier gas was helium and column flow was maintained at 2.0 mL min⁻¹. A PAH mixture containing 44 PAH at a concentration of 1 000 mg L⁻¹ in dichloromethane-benzene (3:1) (Supelco, Canada) was used as a standard for PAH.

5.3.7 Economic aspect

The economic study included chemical and energy consumption. The energy consumed was estimated at a cost of 0.06 US\$ kWh⁻¹, which corresponded to the cost in the province of Québec (Canada). The electrolyte (Na₂SO₄ industrial grade) provided by Laboratory Mat (Beauport, Canada) was estimated at a cost of 0.30 USD \$ kg⁻¹. The total cost was evaluated in terms of U.S. dollars spent per cubic meter of treated solution (USD \$ m⁻³).

5.4 Results and discussion

5.4.1 PAH extraction from aluminium industry waste (AIW)

The PAH extraction performance from AIW was evaluated according to the extraction procedure previously described by Bongo *et al.* [26] and Mouton *et al.* [27]. The results are summarized in Table 5.4. 16 PAHs were investigated in the AIW samples and were comprised of different number of aromatic rings (2-, 3-, 4-, 5- and 6-ring PAH). With the exception of BJK, the concentrations in untreated AIW samples were not above the maximum PAH limits prescribed by the Government of Québec [32] for disposal of wastes in landfills.

From Table 5.4 it can be seen that 4-ring PAH (FLE, PYR, BAA and CHR) were present in the highest concentration (initial PAH content: $1\,507\text{ mg kg}^{-1}$) with a percentage of extraction of 46%, followed by 5-ring PAH (BJK, BAP and DAN) (initial concentration of $1\,404\text{ mg kg}^{-1}$) with a yield of extraction of 38% and 6-ring PAH (INP and BPR) with a sum of 451 mg kg^{-1} and 40% removal. The lowest concentrations of PAH in the untreated-AIW were recorded for 2-ring PAH (NAP and MEN) and for 3-ring PAH (ACN, ACA, FLU, PHE, and ANT). Finally, a total PAH concentration of $1\,972\text{ mg kg}^{-1}$ was measured in the treated-AIW sample, in comparison to $3\,424\text{ mg kg}^{-1}$ recorded in the untreated-AIW sample, which corresponds to 42% of PAH removal. It should be noted that after treatment, BJK presented a lower concentration than $1\,000\text{ mg kg}^{-1}$ (the limiting value recommended by MENV) and the treated-AIW could be considered as non-hazardous material.

The PAH removal from AIW was quite similar to that obtained by Bongo *et al.* [26] while studying different surfactants for AIW decontamination. This study revealed that the use of the CAS in flotation was more efficient than other surfactants like Tween 80 for PAH removal from

AIW. In fact, the authors concluded that the foaming properties of the CAS during flotation improve the phenomena of air-liquid transfer of the hydrophobic compounds. However, the first stage of the AIW treatment involved the production of FCO with higher concentration of PAH. An amount of 18.5 g FCO-AIW was recovered by overflow in a container and analyzed in term of PAH content. An average concentration of total PAH recorded in FCO-AIW was $22\,380 \pm 171 \text{ mg kg}^{-1}$, which was 6.5 times higher than that measured ($3\,424 \text{ mg kg}^{-1}$) in the untreated-AIW samples. With the exception of FLE, the concentrations of each PAH comprised of 4, 5 and 6 rings were above the limits fixed by the Government of Québec [32] and contributed to the classification of FCO-AIW as hazardous residual matter for the environment. FCO-AIW needed to be treated to reduce disposal cost. Thus, a suspension of FCO-AIW was prepared using different TS concentrations and subjected to electrochemical oxidation.

Table 5.4. PAH concentration (mg kg⁻¹) in aluminum industry wastes (AIW)

PAH	Untreated AIW	Treated AIW	Foam concentrate (FCO-AIW)
<i>2-ring PAH</i>			
NAP	0.5±0.0	0.3±0.0	3.3±0.0
MEN	0.4±0.0	0.2±0.0	4.8±0.1
<i>Sum</i>	<i>0.9</i>	<i>0.4</i>	<i>8.0</i>
<i>3-ring PAH</i>			
ACN	0.4±0.0	0.1±0.0	4.0±0.3
ACA	0.4±0.0	0.2±0.0	3.7±0.1
FLU	-	Nd	Nd
PHE	42.3±0.3	24.4±0.6	389±17
ANT	5.3±0.3	3.1±0.2	26.6±1.3
<i>Sum</i>	<i>48.4</i>	<i>27.8</i>	<i>423</i>
<i>4-ring PAH</i>			
FLE	242±3	140±3	1 137±23
PYR	260±10	97.2±4.2	1 807±13
BAA	259±13	155±11	1 697±27
CHR	747±6	420±15	5 315±20
<i>Sum</i>	<i>1 507</i>	<i>812</i>	<i>9 956</i>
<i>5-ring PAH</i>			
BJK	1 150±38	717±10	6857±13
BAP	165±3	87.2±2.2	1442±9
DAN	89.4±3.4	56.8±2.6	618±16
<i>Sum</i>	<i>1 404</i>	<i>861</i>	<i>8 916</i>
<i>6-ring PAH</i>			
INP	218±13	144±4	1 418±18
BPR	233±12	127±6	1 657±13
<i>Sum</i>	<i>451</i>	<i>271</i>	<i>3 075</i>
Σ PAH (mg kg ⁻¹)	3 424±3	1 972±59	22 380±171

5.4.2 Electrochemical treatment of FCO-AIW suspension

5.4.2.1 *Influence of applied current density*

One of the main factors affecting the electrochemical oxidation efficiency is the current density. Current densities were obtained by dividing each current by the corresponding total anode area. The performance of the electrolytic cell in treating FCO-AIW suspension was evaluated at various current densities ranging from 4.6 to 18.5 mA cm⁻² without electrolyte addition at a TS concentration of 10 g L⁻¹ and at a retention time of 90 min (see Table 5.5, assays A-1, A-2 and A-3). The residual PAH concentrations recorded at the end of the treatment varied from 18 440 mg kg⁻¹ to 7 709 mg kg⁻¹ compared to 22 380 mg kg⁻¹ initially measured in the FCO-AIW suspension. PAH degradation increased with current density in the range of 4.6 to 18.5 mA cm⁻². Similar results have been recorded by Yavuz and Kaporal [33] while studying electrochemical oxidation of phenol by using ruthenium mixed metal oxide electrode. Phenol removal of 47, 67 and 78% were obtained with current densities of 10, 15 and 20 mA cm⁻², respectively for a charge loading of 269 F m⁻³. The decomposition of the pollutants occurs due to electrophilic attack of oxidizing species, e.g. hydroxyl radicals (OH°), which are generated electrochemically. It is well known that those generated species react favorably with electron-rich compounds [34]. In fact, hydroxyl radicals react with the double bonds -C=C- and attack the aromatic nucleus, which are the major component of refractory PAH. The real mechanism cannot be investigated in such multi-component system. Further investigation with model systems (using synthetic solutions) should be undertaken to elucidate the mechanism. The largest PAH oxidation (67% of PAH reduction) was observed at 18.5 mA cm⁻². By comparison, for current densities of 4.6 and 9.2 mA cm⁻², the total PAH reductions were 21.3 and 51%, respectively. Power consumption increased from 1 680 kWh t⁻¹ to 9 360 kWh t⁻¹ as the current density increased from 4.6 to

18.5 mA cm⁻². At an energy cost of 0.06 USD \$ kWh⁻¹, the electro-oxidation process involved a treatment cost of 101, 223 and 562 USD \$ t⁻¹ of treated FCO-AIW while imposing 4.6, 9.2 and 18.5 mA cm⁻², respectively. Although at the higher current density of 18.5 mA cm⁻², higher degradation was obtained, the treatment cost (562 USD \$ t⁻¹) was high compared to the cost of approximately 300 USD \$ t⁻¹ often required for the management of such residues. Consequently, the assay A-2 using 9.2 mA cm⁻² of current density and involving an energy cost of 223 USD \$ t⁻¹ was selected for the next step of the study.

Table 5.5 Electrochemical treatment of foam concentrate suspensions from aluminum industry wastes (FCO-AIW)

Parameters	Assays								
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
Electrochemical treatment procedure									
Current density (mA cm ⁻²)	4.6	9.2	18.5	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
Power consumption (kWh t ⁻¹)	1 680	3 720	9 360	3 180	3 000	2 880	3 000	1 470	735
Electrolyte (Na ₂ SO ₄) (g L ⁻¹)	0	0	0	0.10	0.25	0.50	0.25	0.25	0.25
Foam TS (%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	4.0
Conductivity (μS cm ⁻²)	763	763	763	1 450	1 780	2 180	2 180	2 180	2 180
Final temperature (°C)	27	35	55	34	32	30	32	30	30
Final pH	6.4	6.5	6.6	7.2	7.2	7.1	7.1	7.1	7.2
Residual PAH concentration in foam suspension (mg kg⁻¹)									
<i>2-ring PAH</i>									
NAP	2.3	1.1	0.8	1.2	1.3	1.4	1.3	1.3	2.6
MEN	3.1	2.3	1.1	1.5	1.7	1.7	1.7	1.7	3.0
<i>3-ring PAH</i>									
ACN	3.4	1.8	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.3	2.5
ACA	3.0	1.6	1.0	1.5	1.4	1.5	1.4	1.4	2.5
PHE	360	271	192	240	241	257	241	244	296
ANT	18.7	16.2	12.5	12.5	12.7	13.0	12.7	13.4	18.9
<i>4-ring PAH</i>									
FLE	965	469	316	513	538	510	538	620	706
PYR	1 301	804	581	764	780	785	780	823	978
BAA	1 338	805	562	813	932	933	932	987	1 170
CHR	4 760	2 079	1 528	2 035	2 291	2 589	2 291	2 379	2 949
<i>5-ring PAH</i>									
BJK	5 797	3 752	2 781	3 811	3 940	4 610	3 940	4 094	5 755
BAP	1 117	750	608	803	938	986	938	941	1 236
DAN	479	321	207	265	321	351	321	344	415
<i>6-ring PAH</i>									
INP	1 060	731	432	745	717	799	717	772	915
BPR	1 234	839	486	753	863	913	863	896	1 272
Σ PAH (mg kg ⁻¹)	18 440	10 843	7 709	10 758	11 578	12 750	11 578	12 119	15 722
Degradation (%)	21.3	51.0	67.0	55.2	52.2	49.2	52.2	49.9	30.6
Treatment cost (USD \$ t ⁻¹)	101	223	562	194	188	188	188	92	46

5.4.2.2 *Influence of supporting electrolyte*

In order to further reduce the energy consumption, sodium sulfate (Na_2SO_4) was used as supporting electrolyte since it modifies the conductivity of the effluent and facilitates the passage of the electrical current. Thus, various concentrations of Na_2SO_4 were added to the system and change in PAH reduction rate was noted. The current density of 9.23 mA cm^{-2} was held constant over the retention time of 90 min. A TS concentration of 10 g L^{-1} of FCO-AIW was imposed during these assays. Table 5.5 (assays A-4, A-5 and A-6) presents the yields of PAH reduction with increasing concentration of Na_2SO_4 . The yields of PAH degradation (49 to 55%) were quite similar regardless of supporting electrolyte concentration imposed. There was not a significant effect of electrolyte concentration on the electrochemical oxidation efficiency in the investigated range of 0.10 to $0.50 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$. This is consistent with the results of Chen and Chen [35] while oxidizing orange II dye synthetic solution. The same trend has also been recorded by Fernandes *et al.* [36]. However, as expected, the energy consumed ($2\,880$ to $3\,180 \text{ kWh t}^{-1}$) was low compared to $3\,720 \text{ kWh t}^{-1}$ recorded without any addition of supporting electrolyte while imposing a current density of 9.2 mA cm^{-2} (assay A-2). It is interesting to add a certain quantity of electrolyte in order to reduce the power consumption and consequently, to reduce the cost related to the electrochemical treatment. For instance, for the same oxidation efficiency around 51-52% recorded, the treatment cost (including only, energy and electrolyte costs) was estimated to $188 \text{ USD } \$ \text{ t}^{-1}$ while adding $0.25 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$ in FCO-AIW suspension (assay A-5), compared to $223 \text{ USD } \$ \text{ t}^{-1}$ recorded without any addition of supporting electrolyte (assay A-2) for the same current density imposed. Finally, an addition of $0.25 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$ was retained for the next step of the study.

Table 5.6 PAH concentration (mg kg⁻¹) before and after electro-oxidation of FCO-AIW while imposing the best experimental conditions (current density = 9 mA cm⁻²; treatment time = 90 min; Na₂SO₄ = 0.25 g L⁻¹; TS = 20 g L⁻¹)

	FCO-AIW		Degradation (%)
	Untreated	Treated	
<i>2- ring PAH</i>			
NAP	3.3±0.1	1.3±0.1	61.0±1.2
MEN	4.8±0.1	1.5±0.2	68.5±3.1
<i>3- ring PAH</i>			
ACN	4.0±0.3	1.3±0.1	66.2±0.4
ACA	3.7±0.1	1.4±0.1	62.2±1.6
FLU	-	-	-
PHE	389±17	235±8	39.6±0.7
ANT	26.6±1.3	13.5±0.6	49.2±2.2
<i>4- ring PAH</i>			
FLE	1 137±23	624±12	45.1±1.0
PYR	1 807±13	837±14	53.7±0.5
BAA	1 697±27	984±5	42.0±0.3
CHR	5 315±20	2 340±53	56.0±0.8
<i>5- ring PAH</i>			
BJK	6 857±13	3 995±120	41.7±1.3
BAP	1 442±9	978±59	32.2±3.5
DAN	1 418±18	788±20	44.4±1.1
<i>6 – ring PAH</i>			
INP	618±16	354±11	42.7±1.0
BPR	1 657±13	938±90	43.4±5.0
Σ PAH (mg kg ⁻¹)	22 380±171	12 091±302	
Total degradation (%)	-	-	49.9±0.9

5.4.2.3 Influence of total solid concentration

The effects of TS concentration on electrochemical oxidation of FCO-AIW suspension are shown in Table 5.5 (assays A7, A8 and A9). TS concentration varied from 10 to 40 g L⁻¹ at the conditions of 9.2 mA cm⁻² of current density, 0.25 g Na₂SO₄ L⁻¹ and 90 min of retention time. The yield of PAH degradation decreased with the TS concentration. The PAH degradation yields

were 52, 50 and 31%, while the TS concentration of 10, 20 and 40 g L⁻¹ were respectively imposed. For 10 and 20 g L⁻¹, the yields of PAH decomposition were quite similar. However, when the TS concentration increased to 40 g L⁻¹, the performance of the electrolytic cell decreased drastically with only 31% of PAH removal. This can be attributed to the fact that the reactions at the electrode were probably limited by mass transfer while imposing 40 g L⁻¹ of TS. Indeed, in the presence of a high concentration of TS, the FCO-AIW suspension was not mixed well so that the reaction toward the electrode was limited. Consequently, a TS concentration of 20 g L⁻¹ was retained (assay A-8) since 50% of PA was removed and the treatment cost (92 USD \$ t⁻¹) was two times less high than that recorded (188 USD \$ t⁻¹) while imposing 10 g L⁻¹ of TS concentration.

According to the results mentioned above, the electrolytic cell operated at current density of 9.2 mA cm⁻², TS concentration of 20 g L⁻¹, Na₂SO₄ concentration of 0.25 g L⁻¹ and a retention time of 90 min gave the best performance of electro-oxidation of FCO-AIW suspension. It was then important to determine whether the results of these tests are reproducible or not. For that, the best assay (determined in terms of effectiveness and cost) was repeated in triplicate to verify the effectiveness and reproducibility of electro-oxidation performance in treating FCO-AIW suspension. The Table 5.6 compares the untreated and treated FCO-AIW suspensions by electrochemical oxidation. An average value of total PAH concentration of 22 380±171 mg kg⁻¹ was measured in untreated FCO-AIW suspension. It was found that BJK (6 857±13 mg/kg), CHR (53 157±20 mg kg⁻¹), PYR (18 077±13 mg kg⁻¹), BAA (1 697±27 mg kg⁻¹) and BPR (1 657±15 mg kg⁻¹) were present in the highest concentrations (4- to 6-ring PAH). In contrast, the compounds having 2- and 3-ring PAH were represented in the lowest concentrations: PHE (389±17 mg kg⁻¹), ANT (26.6±1.3 mg kg⁻¹) and MEN (4.8±0.1 mg kg⁻¹). By comparison, the

application of electrochemical treatment reduced the total PAH concentration to an average value of $12\,091 \pm 302 \text{ mg kg}^{-1}$. The PAH removal had a mean value of $49 \pm 1\%$. The compounds initially represented in the highest concentrations in untreated-suspension were removed with a percentage of degradation varying from 43 to 56%. The residual concentrations of these PAH were as follows: BJK ($3\,995 \pm 120 \text{ mg kg}^{-1}$), CHR ($2\,340 \pm 53 \text{ mg kg}^{-1}$), PYR ($837 \pm 14 \text{ mg kg}^{-1}$), BAA ($984 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$) and BPR ($938 \pm 90 \text{ mg kg}^{-1}$). However, the residual BJK and CHR concentrations remained higher than the limit fixed by the Government of Québec, which contributed to the classification of FCO-AIW as hazardous residual matter for the environment.

Table 5.7 PAH concentration (mg kg⁻¹) in polluted soils

PAH	Soil-1		Soil-2		Soil-3	
	Untreated	Treated	Untreated	Treated	Untreated	Treated
<i>2- ring PAH</i>						
NAP	102±5	52.0±3.1	7.8±0.2	2.8±0.1	2.6±0.2	1.3±0.2
MEN	76.5±4.3	35.9±2.0	4.2±0.7	2.4± 0.4	22.6±1.1	9.0±1.4
<i>Sum</i>	<i>178</i>	<i>87.9</i>	<i>12.0</i>	<i>5.3</i>	<i>25.2</i>	<i>10.3</i>
<i>3- ring PAH</i>						
ACN	218±2	92.4±7.7	3.3±0.2	1.8± 0.2	4.8±0.8	2.5±0.2
ACA	6.4±0.2	3.3±0.2	17.3±0.6	7.2±0.3	61.2±0.5	30.2±2.0
FLU	25.6±1.6	14.3±0.9	20.8±0.6	8.7±0.6	115±1	54.5±3.3
PHE	253±2	146±9	162±4	48.2±2.3	450±12	243±3
ANT	56.5±0.1	32.9±3.8	52.3±2.3	20.7±1.9	190±0	96.3±5.2
<i>Sum</i>	<i>558</i>	<i>289</i>	<i>256</i>	<i>86.6</i>	<i>830</i>	<i>426</i>
<i>4- ring PAH</i>						
FLE	422±13	234±8	324±8	144±5	602±6	319±9
PYR	598±5	279±12	221±9	96.1±4.3	474±8	244±5
BAA	301±3	206±10	5.5±0.2	2.8±0.1	10.2±0.4	5.1±0.1
CHR	337±6	218±3	140±2	56.5±5.5	366±1	194±7
<i>Sum</i>	<i>1 658</i>	<i>938</i>	<i>691</i>	<i>299</i>	<i>1 452</i>	<i>762</i>
<i>5- ring PAH</i>						
BJK	422±10	275±9	296±10	119±8	648±14	332±5
BAP	175±2	98.9±6.5	188±9	70.2±2.6	441±10	208±8
DAN	115±7	56.0±5.1	21.3±2.5	9.8±1.2	88.7±5.5	40.3±2.6
<i>Sum</i>	<i>711</i>	<i>430</i>	<i>505</i>	<i>199</i>	<i>1 178</i>	<i>580</i>
<i>6 – ring PAH</i>						
INP	234±9	114±6	166±2	65.4±4.3	366±5	164±6
BPR	230±11	154±6	131±5	54.8±3.3	308±12	139±8
<i>Sum</i>	<i>463</i>	<i>268</i>	<i>297</i>	<i>120</i>	<i>674</i>	<i>303</i>
Σ PAH (mg kg ⁻¹)	3 569±46	2 009±76	1 758±19	710±32	4 160±11	2 082±66

5.4.3 PAH extraction from soils

The extraction procedure used for soil treatment was identical to that employed while treating AIW. The results are indicated in Table 5.7. It can be seen that Soil-3 was the most contaminated soil with a total initial PAH concentration of $4\,160 \pm 11 \text{ mg kg}^{-1}$, followed by Soil-1 (initial PAH concentration: $3\,569 \pm 46 \text{ mg kg}^{-1}$) and Soil-2 (initial PAH concentration: $1\,758 \pm 19 \text{ mg kg}^{-1}$). In these soil samples, 4-ring PAH (FLE, PYR, BAA and CHR) were present in the highest concentration with a percentage of PAH extraction varying from 43 to 57%, followed by 5-ring PAH (BJK, BAP and DAN) with a yield of PAH extraction ranging between 39 and 61% and 3-ring PAH (CAN, ACA, FLU, PHE and ANT) with a PAH removal varying from 48 to 66%. The lowest concentration of PAH in the untreated soils samples were recorded for 2-ring PAH (NAP and MEN) with a percentage of extraction varying from 56 to 59%. During the extraction procedure, an amount of 20 to 24 g dry FCO-Soil was recovered by overflow.

Analyses of PAH carried out on FCO-Soil samples revealed that these samples were very concentrated in PAH and the total concentrations recorded in FCO-Soil-1, FCO-Soil-2 and FCO-Soil-3 samples were $22\,886 \pm 395 \text{ mg kg}^{-1}$, $11\,212 \pm 446 \text{ mg kg}^{-1}$ and $29\,516 \pm 332 \text{ mg kg}^{-1}$, respectively (see Table 5.8). These concentrations were 6 to 7 times higher than that measured in the untreated-soil samples. Considering the compounds for which the standard values are set, it can be seen that several compounds (e.g. PYR, BAA, CHR, BJK, BAP or INP) had residual concentrations above the limiting values recommended by the Government of Québec concerning hazardous waste legislation [32]. Consequently, those residues were considered as hazardous material for the environment and needed to be decontaminated before being buried or disposed off in a site for domestic wastes. Suspensions of FCO-Soil were prepared and subjected

to electrochemical oxidation. The best conditions of electrochemical treatment determined while treating FCO-AIW suspensions were applied.

Table 5.8 PAH concentration (mg kg⁻¹) in foam concentrates from soils (FCO-Soil)

PAH	FCO		
	Soil-1	Soil-2	Soil-3
<i>2- ring PAH</i>			
NAP	514±8	68.5±2.3	14.3±0.8
MEN	382±8	26.7±1.0	180±5
<i>Sum</i>	896	95	194
<i>3- ring PAH</i>			
ACN	1236±26	22.7±0.8	38.3±1.6
ACA	48.6±1.7	124±2	416±11
FLU	183±5	177±7	786±18
PHE	1670±11	1420±21	2720±27
ANT	390±6	417±11	1620±23
<i>Sum</i>	3528	2160	5580
<i>4- ring PAH</i>			
FLE	2980±13	1883±41	3790±37
PYR	4480±17	1186±39	2980±18
BAA	1615±17	35.7±1.1	81.2±3.6
CHR	2020± 13	775±8	2620±23
<i>Sum</i>	11095	3880	9471
<i>5- ring PAH</i>			
BJK	2210±18	1907±45	5400±45
BAP	1240±17	1193±177	3140±27
DAN	760±47	147±8	760±11
<i>Sum</i>	4210	3246	9300
<i>6 – ring PAH</i>			
INP	1877±185	1083±70	2690±37
BPR	1280±18	746.7±11.7	2280±45
<i>Sum</i>	3157	1830	4970
Σ PAH (mg kg ⁻¹)	22 886±395	11 212±446	29 516±332

Table 5.9 Electrochemical treatment of foam concentrates suspensions from soils (FCO-Soil)

Parameters	FCO		
	Soil-1	Soil-2	Soil-3
Electrochemical treatment procedure			
Current density (mA cm ⁻²)	9.2	9.2	9.2
Power consumption (kWh t ⁻¹)	1 582	2 415	2 505
Electrolyte (Na ₂ SO ₄) (g L ⁻¹)	0.25	0.25	0.25
Form total solids (%)	2.0	2.0	2.0
Conductivity (μS cm ⁻²)	1 696±28	566±25	395±22
Final temperature	27±1	36±1	38±1
Final pH	2.3±0.1	7.4±0.1	8.6±0.2
Residual PAH concentration in foam suspension (mg kg⁻¹)			
<i>2- ring PAH</i>			
NAP	197±16	19.2±4.2	3.1±0.4
MEN	116±19	16.9±2.7	67.0±4.1
<i>3- ring PAH</i>			
ACN	771±27	12.2±0.8	16.3±2.9
ACA	22.8±1.3	55.2±3.6	199±5
FLU	89.6±10.4	89.5±5.5	210±6
PHE	845±41	618±27	1 690±12
ANT	170±11	243±24	526±13
<i>4- ring PAH</i>			
FLE	1 960±39	598±25	2 447±30
PYR	3 703±29	451±22	1 869±25
BAA	803±37	13.9±3.5	48.7±4.1
CHR	1 730±17	304±24	1 060±15
<i>5- ring PAH</i>			
BJK	1 024±45	1 118±36	2 291±14
BAP	583±24	613±24	1 760±30
DAN	408±18	91.4±0.2	399±7
<i>6 – ring PAH</i>			
INP	1 454±30	397±1	1 480±16
BPR	825±13	284±24	1 147±25
Σ PAH (mg kg ⁻¹)	14 675±90	4 924±144	15 214±5
Total degradation (%)	44.1±1.8	53.7±0.7	52.8±1.0
Treatment cost (USD \$ t⁻¹)			
Energy	95	144	150
Na ₂ SO ₄	4	4	4
Total cost	99	148	154

5.4.4 Electrochemical treatment of FCO-Soil suspension

The effectiveness of the electrolytic cell in treating FCO-Soil suspensions were evaluated at a current density of 9.2 mA cm^{-2} in the presence of $0.25 \text{ g NaCl L}^{-1}$, at a TS concentration of 20 g L^{-1} and a retention time of 90 min. The Table 5.9 and Table 5.10 indicate the residual PAH concentrations in FCO-Soil sample after electrochemical treatment. The application of electrochemical treatment reduced the total PAH concentration to average values of $14\,675 \pm 90 \text{ mg kg}^{-1}$, $4\,924 \pm 144 \text{ mg kg}^{-1}$ and $15\,214 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$ for FCO-Soil-1, FCO-Soil-2 and FCO-Soil-3, respectively. The PAH removal yields respectively had a mean value of $44 \pm 2\%$, $54 \pm 1\%$ and $53 \pm 1\%$. It is worth noting that for FCO-Soil-1 suspension, the electrochemical treatment resulted in residual BAA, BAP and DAN concentrations below the maximum prescribed limits by the Government of Québec, but not with PYR, BJK, INP and CHR. With the exception of BJK compound, the residual PAH concentrations in FCO-Soil-2 were not above the maximum limiting values recommended for hazardous residual matter for the environment. Considering now FCO-Soil-3, the most contaminated-soil sample, the electrochemical treatment did not allow reaching residual concentrations below the limiting value for PYR, CHR, BJK, BAP and INP.

In three cases, BJK was not reduced below the acceptable value recommended in spite of its relatively low initial content. Likewise, during the treatment of FCO-AIW suspensions, BJK was not also oxidized below the limiting value recommended ($1\,000 \text{ mg kg}^{-1}$). Thus, in our experimental conditions, BJK remained one of the compounds difficult to oxidize. Increasing current density or treatment time could allow enhance the oxidation of such a compound, but the treatment cost will increase. Another alternative could be the use of an electrolytic cell comprising of electrode having more catalytic effect, such as Ti/BDD (titanium coated with

boron doped diamond). In fact, on such electrodes (used as anode), refractory organic pollutants can be subjected to two effects: direct anodic oxidation, where the organics can be destroyed at the electrode surface, and indirect oxidation where a mediator is electrochemically generated to carry out the oxidation [37-39]. A peculiarity of Ti/BDD electrode results from its capacity to produce $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, a powerful oxidant capable of oxidizing and modify the structure of organic molecules [40-41] and leading to more oxidized and less toxic compounds. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ will be obtained by anodic oxidation of sulfate.

Table 5.10 Electrochemical treatments of foam concentrate suspension from soils (FCO-Soil)

Parameters	Electrochemical treatment		
	FCO-Soil-1	FC-Soil-2	FC-Soil-3
Electrochemical treatment procedure			
Current density (mA/cm ²)	9.2	9.2	9.2
Power consumption (kWh/t)	1582	2415	2505
Electrolyte (Na ₂ SO ₄) (g/L)	0.25	0.25	0.25
Form total solids (%)	2.0	2.0	2.0
Conductivity (μS/cm ²)	1695.5 ± 28	566 ± 25	395 ± 22
Final temperature	27 ± 1	36 ± 1	38 ± 1
Final pH	2.3 ± 0.1	7.4 ± 0.1	8.6 ± 0.2
Residual PAH concentration in foam suspension (mg/kg)			
<i>2- ring PAHs</i>			
NAP	197.1 ± 16.4	19.24 ± 4.17	3.13 ± 0.35
MEN	115.6 ± 19.2	16.92 ± 2.65	66.96 ± 4.07
<i>3- ring PAHs</i>			
ACN	770.5 ± 27.4	12.17 ± 0.77	16.26 ± 2.9
ACA	22.8 ± 1.3	55.22 ± 3.58	198.5 ± 5.1
FLU	89.6 ± 10.4	89.54 ± 5.48	210.0 ± 5.9
PHE	844.7 ± 41.1	617.8 ± 27.3	1690 ± 12
ANT	169.5 ± 11.3	242.8 ± 24.4	525.6 ± 13.3
<i>4- ring PAHs</i>			
FLE	1960 ± 39	598.4 ± 24.7	2447 ± 30
PYR	3703 ± 29	451.2 ± 22.2	1869 ± 25
BAA	803.4 ± 36.7	13.94 ± 3.48	48.65 ± 4.1
CHR	1730 ± 17	304.2 ± 24.4	1060 ± 15
<i>5- ring PAHs</i>			
BJK	1024 ± 45	1118 ± 36	2291 ± 14
BAP	582.5 ± 23.8	612.8 ± 23.9	1760 ± 30
DAN	407.9 ± 18	91.36 ± 0.23	399.4 ± 7.1
<i>6 – ring PAHs</i>			
INP	1454 ± 30	397.1 ± 0.7	1480 ± 16
BPR	825.1 ± 12.6	283.5 ± 24.0	1147 ± 25
Sum PAHs (mg/kg)	14675 ± 90	4924 ± 144	15214 ± 5
Total degradation (%)	44.1 ± 1.8	53.7 ± 0.7	52.8 ± 1.0
Treatment cost (\$CAN t⁻¹)			
Energy	95.1 ± 1.9	144 ± 1.3	150 ± 1.3
Na ₂ SO ₄	3.8	3.8	3.8
Total cost	98.7 ± 1.9	148.8 ± 1.3	154.1 ± 1.3

5.5 Conclusion

In this work a two-stage process combining PAH extraction using surfactant and electrochemical degradation of PAH in foam concentrates suspensions for the remediation of polluted wastes (including soils and aluminum industry wastes) has been developed and evaluated at a laboratory scale. The extraction procedure allowed recovering a foam concentrate (FCO) strongly loaded with PAHs (11 212 to 29 516 mg kg⁻¹). The subsequent electrochemical treatment of FCO suspension (1.0 to 2.0% TS) was carried out in a parallelepipedic electrolytic cell comprising of Ti/RuO₂ (anode) and stainless steel (cathode). The best performance for PAH degradation in FCO suspension was obtained while the electrolytic cell was operated at a current density of 9.2 mA cm⁻², a TS concentration of 2.0% during 90 min of treatment in the presence 0.25 g Na₂SO₄ L⁻¹. Finally, the application of the process on aluminum industry wastes (AIW) (initial content 3 424 mg PAH kg⁻¹) allowed extracting 42% of PAH, whereas 50% of PAH was degraded in the resulting FCO-AIW suspension by electrochemical oxidation. By comparison, 44 to 60% of PAH was extracted from contaminated soils (initial content of 1 758 to 4 160 mg PAH kg⁻¹) and 21 to 55% of PAH were oxidized in FCO-Soil suspensions. Electrochemical treatment costs of FCO suspension (including only electrolyte and energy consumption) recorded in the best experimental condition varied from 99 to 188 USD \$ t⁻¹ compared to 300-600 USD \$ t⁻¹ most often required for the disposal of such residues in specialised sites.

5.6 Acknowledgments

Sincere thanks are extended to the Canada Research Chairs and to the National Sciences, Engineering Research Council of Canada and Filter Innovations inc. for their financial contribution to this study.

5.7 Nomenclature

ACA	Acenaphtene;
ACN	Acenaphtylene;
AIW	Aluminum industry wastes;
ANT	Anthracene;
BAA	Benzo(a)anthracene;
BAP	Benzo(a)pyrene;
BJK	Benzo(b,j,k)fluoranthene;
BPR	Benzo(ghi)perylene;
CAS	Cocamidopropylhydroxysultaine;
CHR	Chrysene;
CMC	Critical micellar concentration;
COD	Chemical oxygen demand;
DAN	Dibenzo(a,h)anthracene;
FCO	Foam concentrate suspensions;
FLE	Fluoranthene;
FLU	Fluorene;
INP	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene;
MEN	2-methyl naphthalene;
NAP	Naphthalene;
O&G	Oil and grease;
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons;
PHE	Phenanthrene;
PW	Process water;
PYR	Pyrene;
SRE	Non-floating material – solid residue;
TS	Total solids.

5.8 References

- [1] M.T. Alcantara, J. Gomez, M. Pazos, M.A. Sanroman, Combined treatment of PAH contaminated soils using the sequence extraction with surfactant-electrochemical degradation. *Chemosphere* 70 (2008) 1438-1444.
- [2] G. Bouchard, *Alcan metal primaire*. Québec, QC, Canada, 2002.
- [3] K.L.Jr. White, An overview of immunotoxicology and carcinogenic aromatic hydrocarbon. *J. Environment Sci. Health* 4 (1986) 163-202.
- [4] D. Myers, *Surfactant science technology*. VCH Publishers Inc., New York, NY, 1988.
- [5] C.N. Mulligan, Environmental applications for biosurfactants. *Environ. Pollut.* 133 (2005) 183-198.
- [6] I.M. Banat, Biosurfactant production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation : a review. *Bioresource Technol.* 51 (1994) 1-12.
- [7] M.J. Rosen, *Surfactant and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, New York, NY, 1989, 431 p.
- [8] S.D. Haigh, A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. *Sci. Total Environment* 185 (1996) 161-170.
- [9] Y. Gao, W. Ling, M.H. Wong, Plant-accelerated dissipation of phenanthrene and pyrene from water in the presence of a non-ionic-surfactant. *Chemosphere* 63 (2006) 1560-1567.
- [10] M. Trapido, Y. Veressinina, R. Munter, Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions - a kinetic study. *Environ. Technol.* 16(8) (1995) 729-740.
- [11] F. Beltrán, M. González, F.J. Rivas, P. Alvarez, Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbon in water. *Water Air Soil Pollut.* 105 (1998) 685-700.

- [12] R.K. Goel, J.R.V. Flora, J. Ferry, Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Water Res.* 37 (2003) 891-901.
- [13] V. Flotron, C. Delteil, Y. Pedellec, V. Camel, Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere* 59 (2005) 1427-1437.
- [14] H. Stichnothe, W. Calmano, E. Arevalo, A. Keller, J. Thiming, TBT-contaminated sediments. Treatment in a pilot scale. *J. Soils Sediments* 5(1) (2005) 21-29.
- [15] M. Panizza, M. Zolezzi, C. Nicolella, Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81 (2006) 225-232.
- [16] M.C. Romero, M.C. Cazau, S. Giorgieri, A.M. Arambarri, Phenanthrene degradation by microorganisms isolated from a contaminated stream. *Environ. Pollut.* 101(3) (1998) 355-359.
- [17] A.L. Juhasz, R. Naidu, Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 45(1-2) (2000) 57-88.
- [18] A. Wang, J. Qu, H. Liu, J. Ge, Degradation of azo dye acid red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electro-oxidation process. *Chemosphere* 55(9) (2004) 1189-1196.
- [19] C.A. Martinez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1324-1340.
- [20] Y. Deng, J.D. Englehardt, Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Manag.* 27 (2007) 380-388.
- [21] A. Morao, A. Lopes, M.T.P. De Amorin, I.C. Goncalves, Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1587-1595.

- [22] N.N. Rao, K.M. Somasekhar, S.N. Kaul, L. Szpyrkowicz, Electrochemical oxidation of tannery wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76 (2001) 1124-1131.
- [23] M. Panizza, G. Cerisola, Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5470-5475.
- [24] K. Rajeshwar, J. Ibanez, Environmental electrochemistry – fundamentals and applications in pollution abatement. Academic Press, San Diego, CA, 1997.
- [25] L.H. Tran, P. Drogui, J.F. Blais, G. Mercier, Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode. *J. Hazard. Mater.* (in press).
- [26] G. Bongo, G. Mercier, P. Drogui, J.F. Blais, Treatment of PAH-contaminated aluminum wastes by flotation using amphoteric surfactants. *Environ. Technol.* 29 (2008) 479-488.
- [27] J. Mouton, G. Mercier, J.F. Blais, New amphoteric surfactants for polluted-soil treatment using flotation. *Water Air Soil Pollut.* (in press).
- [28] APHA, Standards Methods for Examination of Water and Wastewaters. 20th Edition. American Public Health Association, Washington, D.C., 1999.
- [29] G. Mercier, J. Duchesne, D. Blackburn, Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Water Air Soil Pollut.* 135 (2001) 105-130.
- [30] Z. Djedidi, P. Drogui, R. Ben Cheikh, G. Mercier, J.F. Blais, Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 131 (2005) 305-314.
- [31] MDDEPQ, Méthode d'analyse : Détermination des biphényles polychlorés, des chlorobenzènes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques : extraction et purification sur phase solide (SPE) et dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 400 –

- SPE – BPC/Cibz/PAH 1.0, Centre d'expertise en analyse environnementale, Québec, QC, Canada, 2006, 51 p.
- [32] MDDEP, Règlements sur les matières dangereuses. Ministère de l'Environnement du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 2004.
- [33] Y. Yavuz, A.S. Kaporal, Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium metal oxide electrode. *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 296-302.
- [34] H. Stichnothe, A. Keller, J. Thöming, N. Lohmann, W. Calmano, Reduction of tributyltin (TBT) and other organic pollutants of concern in contaminated sediments by means of an electrochemical oxidation. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 30(2-3) (2002) 87-93.
- [35] X. Chen, G. Chen, Anodic oxidation of orange II on Ti/BDD electrode: variable effects. *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 45-49.
- [36] A. Fernandes, M. Morao, M. Magrinho, A. Lopes, I. Concalves, Electrochemical oxidation of C.I. acid orange 7. *Dyes Pigments* 61 (2004) 287-296.
- [37] J. Grimm, D. Bessarabov, R. Sanderson, Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination* 115 (1998) 285-294.
- [38] P. Drogui, S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard, A. Rambaud, Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode. *Water Res.* 35(13) (2001) 3235-3241.
- [39] P. Drogui, J.F. Blais, G. Mercier, Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patent Eng.* 1 (2007) 257-272.
- [40] P. Canizares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C.J. Saez, M.A. Rodrigo, Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Res.* 39 (2005) 2687-2703.

- [41] P. Canizares, C. Martinez, M. Diaz, J. Garcia-Gomez, M.A. Rodrigo, Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 149(8) (2002) 118-124.
- [42] K.C. Yeung, A. Lucy, Suppression of electroosmotic flow and prevention of wall adsorption in capillary zone electrophoresis using zwitterionic surfactants. *Anal. Chem.* 69 (1997) 3435-3441.
- [43] C.A. Lucy, J.S.W. Tsang, Determination of surfactant concentration using micellar enhanced fluorescence and flow injection filtration. *Talanta* 50 (2000) 1283-1289.