

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

**OXYDATION CHIMIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES
POLYCYCLIQUES DANS LES CONCENTRÉS ISSUS DE LA
DÉCONTAMINATION DE SOLS POLLUÉS**

Par

Malika Bendouz

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

Jury d'évaluation

Président du jury et
Examineur interne

Patrick Drogui
INRS-ETE, Université du Québec

Examineur externe

Peter Jones
Université Sherbrooke

Examineur externe

Catherine Mulligan
Université Concordia

Directeur de recherche

Jean François Blais
INRS-ETE, Université du Québec

Codirecteur de recherche

Guy Mercier
INRS-ETE, Université du Québec

REMERCIEMENTS

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude et mon respect à mon directeur Jean-François Blais et mon co-directeur Guy Mercier. Je vous remercie de m'avoir acceptée dans votre équipe et de m'avoir donné l'opportunité d'accomplir mon projet de doctorat. Merci pour votre encadrement, votre disponibilité, vos conseils avisés et votre confiance tout au long de ce projet de recherche.

J'aimerais remercier les membres de mon jury, Mr. Patrick Drogui, Mr. Peter Jones et Mme Catherine Mulligan, pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Mme Lan Huong Tran, qui m'a apporté beaucoup d'aide et d'expertise surtout dans la partie des analyses des HAP, et pour avoir répondu présente à chaque fois que j'en avais besoin sans hésitation, et pour son soutien infini durant tout ce projet de thèse.

Je souhaite également remercier Mme Lucie Coudert pour son aide, sa collaboration, sa grande disponibilité, ses conseils et ses encouragements continus.

Je remercie également le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie (CRSNG) et Tecosol, Inc., pour leur soutien financier, et mon superviseur Vincent Taillard, chargé de projet de la Corporation.

Je profite de cette occasion pour remercier la stagiaire Justine Dionne pour sa contribution dans ce projet.

Un grand merci aux membres de l'équipe de recherche d'assainissement au centre-ville et aux labos lourds et, particulièrement, à Mme Myriam Chartier et à tous ceux qui m'ont aidé directement ou indirectement de près ou du loin à la réalisation de ce travail.

J'exprime également mes remerciements à toutes mes amies: Sanaa Bukraa, Hind el Housni, Mimi (Maria Mecheri), Leila Ghorbel, Karima Guemiza, Mariem Fadhlaoui, Bouchra Nasri et autres pour leur présence et leur soutien pendant les moments critiques.

Un grand merci à ma mère, mes frères et sœurs sans lesquels la réalisation de ce doctorat n'aurait pu se faire. Et surtout à mon frère Hassan à qui je suis grandement redevable pour l'aide et l'encadrement qu'il m'a accordé tout au long de mes études. Du fond de mon cœur, je vous remercie pour l'amour et la motivation que vous m'avez apportés tous à tout moment, et pour avoir toujours cru en moi.

Enfin, j'aimerais dédier ce travail à la source de mon inspiration dans la vie à l'âme de mon cher papa qui m'a transmis l'amour de vivre, et à garder la persévérance dans la voie de la recherche et de continuer à donner sans limites.

AVANT PROPOS

Ce travail de thèse porte sur l'oxydation chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les concentrés issus de la décontamination des sols pollués. L'objectif principal de cette étude est de démontrer que l'oxydation chimique a bien conduit à une destruction optimale de ces composés, c.-à-d. que les oxydants devraient dégrader les grosses molécules (non biodégradables) en petites molécules biodégradables ou encore, d'oxyder complètement ces composés organiques en dioxyde de carbone et en eau.

Ce projet a été réalisé dans un contexte de collaboration entre l'INRS-ETE et un partenaire industriel (TECOSOL). Les résultats obtenus ont mené à la rédaction d'articles scientifiques et à la participation à deux congrès internationaux.

La thèse est composée de deux parties: 1) La première partie présente une revue de littérature liée à ce projet; les objectifs de recherche, la méthodologie utilisée, ainsi que les résultats obtenus. 2) La deuxième partie contient les trois articles rédigés durant ce doctorat.

Article 1: Optimization of PAH oxidation from attrition sludge using potassium permanganate, soumis à la revue "*Soil and Sediment Contamination*", le 1 Juillet 2016.

Article 2: Polycyclic aromatic hydrocarbon oxidation from concentrates issued from an attrition process of polluted soil using the Fenton reagent and permanganate, soumis à la revue "*Water, Air and Soil Pollution*", le 11 Août 2016.

Article 3: Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in different synthetic solutions by Fenton's oxidation, publié dans la revue "*Environmental Technology*", accepté le 2 mai 2016, publié 7 juin 2016 (en ligne).

RÉSUMÉ

Au Canada, comme dans le reste du monde, la contamination des sols par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) représente un défi majeur dû à la problématique de ces composés hautement toxiques et cancérigènes dans l'environnement et sur la santé humaine. L'objectif principal de ce projet est d'évaluer l'efficacité de procédés d'oxydation chimique sur la dégradation des HAP concentrés dans les boues d'attrition contenant une teneur élevée en surfactant (cocamidopropyl hydroxysultaine – CAS) utilisé lors de la décontamination des sols. Ces boues d'attrition fortement contaminées en HAP sont considérées comme des matières potentiellement dangereuses. Étant donné l'absence d'une technologie appropriée de gestion, les solutions retenues jusqu'à présent sont l'incinération ou le dépôt dans des sites d'enfouissement spécialisés.

Cette étude a porté sur l'application d'un procédé d'oxydation en présence du réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) et/ou de KMnO_4 . Dans un premier temps, l'oxydation par KMnO_4 a été testée pour la dégradation des HAP présents dans les boues d'attrition dans le but de comparer son efficacité avec le réactif de Fenton. Des essais ont été réalisés pour établir les conditions optimales. L'optimisation du procédé d'oxydation chimique par la méthodologie des plans d'expériences a permis d'optimiser, en termes d'efficacité de dégradation des HAP, les différents paramètres inhérents à ce procédé: concentration en KMnO_4 , température et temps de réaction. L'oxydation chimique pendant 5,5 h à 60°C et en présence d'une concentration de $[\text{KMnO}_4] = 0,4 \text{ M}$ permet la dégradation de 42,9%, 40,8%, 41,0% et 46,0% de la somme des 27 HAP, du phénanthrène (Phe), du benzo(a)anthracène (B(a)A) et du benzo(a)pyrène (B(a)P), respectivement.

Par la suite, le procédé Fenton a été appliqué. Lors de ces essais, les effets de différents paramètres expérimentaux sur le procédé d'oxydation ont été évalués (quantités de réactifs en fonction de la demande stœchiométrique d'oxydant (DSO), mode d'addition des réactifs, nombre de doses du réactif et rapport solide/liquide (S/L)).

Les résultats ont montré que les conditions suivantes: solides totaux (ST) = 30%, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7,5 \times \text{DSO}$, rapport $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} = 10/1$, ajout des réactifs en cinq sous-doses sur 60 min ont été optimales et ont permis la dégradation de 43% du total des 27 HAP présents dans les boues d'attrition.

L'étude de la performance de l'oxydation chimique par le réactif de Fenton a montré que la persistance de l'oxydant apparaît comme étant un facteur important attribuable à la réaction rapide des radicaux hydroxyles (OH^\bullet). En plus, la matière organique peut retenir les polluants, ou piéger les radicaux formés.

En appliquant les conditions optimales obtenues avec KMnO_4 et avec le réactif Fenton d'une façon successive (ou subséquente) sur les boues d'attrition, une dégradation significative des 27 HAP a été obtenue avec un taux de dégradation de l'ordre de 71%, comparé à 43% lorsque seul l'un des deux réactifs (KMnO_4 ou Fenton) est utilisé.

Étant donné la complexité de la matrice réelle (boue d'attrition), des solutions synthétiques ont été préparées pour évaluer la capacité optimale d'oxydation chimique des HAP, ainsi que les sous-produits générés lors de leur oxydation. Le Phe, le Fle (fluoranthène), et le B(a)P ont été choisis comme des composés modèles de HAP à cause de leurs fortes concentrations dans la matrice réelle. Dans les solutions synthétiques, les OH^\bullet ont été capables de dégrader efficacement les molécules de HAP. Le procédé de Fenton a permis d'atteindre un taux d'abattement allant jusqu'à 99% pour le Phe et le Fle, et 90% pour le BaP. Étant donné la présence de CAS dans l'étape d'attrition, considéré comme un inhibiteur pour la dégradation des HAP, une matrice synthétique contenant du CAS a été envisagée. Les résultats obtenus montrent que l'ajout du surfactant (CAS) n'a eu qu'une faible compétition avec les HAP sur les OH^\bullet (<10%).

Dans le cadre de ce projet quelques sous-produits d'oxydation ont également été identifiés dans les solutions synthétiques. L'acide phtalique, l'anhydride phtalique et l'acide benzoïque ont été identifiés comme étant les principaux sous-produits d'oxydation du Phe, du Fle et du BaP, ayant une toxicité moindre que les composés parents.

Mots-clés: HAP, oxydation chimique, boue d'attrition, Fenton, KMnO_4

ABSTRACT

In Canada, as in the rest of the world, soil contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) represents a major challenge due to the negative effect of these highly toxic and carcinogenic compounds on the environment and health. The aim of this project was to evaluate the effectiveness of chemical oxidation process for the degradation of attrition sludge issued from an attrition process with surfactant (cocamidopropyl hydroxysultaine – CAS) of polluted soil. These attrition sludge called concentrates have very high concentrations of PAH and are considered potentially hazardous materials. In the absence of appropriate technology for its management, the solution for the management for these concentrates consists of incineration or the deposit in specialized landfills.

This study focuses on the application of a Fenton reagent and KMnO_4 for PAH oxidation. In the first place, KMnO_4 was tested for the degradation of PAH in attrition sludge to establish the optimal conditions. The oxidation process by KMnO_4 has been optimized in terms of PAH degradation efficiency using a response surface methodology. The various parameters inherent in this process (KMnO_4 concentration, temperature, reaction time) were optimized. In the presence of KMnO_4 (0.4 M) for 5.5 h at 60°C allows a degradation of 42.9% , 40.8% , 41.0% and 46.0% for the total of the 27 PAH, phenanthrene (Phe), benzo(a)anthracene (BaA), and benzo(a)pyrene (B(a)P), respectively.

The Fenton process has also been applied. During these tests, the effects of different experimental parameters on the oxidation process were evaluated (quantities of reagents according to the stoichiometric oxidant demand (SOD), addition mode of reagents and number of doses, solid/liquid (S/L) ratio). The results showed that the following conditions: total solids = 30%, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7.5$ times SOD, ratio of $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} = 10/1$, five addition of small amounts of reagents during 60 min was optimal and allowed the degradation of 43% of total 27 PAH initially present in the attrition sludge.

The study of the performance of the chemical oxidation through Fenton's reagent showed that the persistence of the oxidant appears as an important factor due to the rapid reaction of radical hydroxyls in addition to the fact that organic matter may retain the pollutants, or trap the formed radicals.

By combining the optimal selected conditions of KMnO_4 and Fenton in a successive way, a significant degradation of the 27 PAH was obtained in the attrition sludge and the degradation

rate was about 71% versus the application of Fenton or KMnO_4 only, which allowed a degradation rate of 43% (27 PAH).

The actual sample has a lot of unknown compositions, so a synthetic solution was used to evaluate the optimum capacity of chemical oxidation of PAH and also their oxidation by-products generated. Phe, fluoranthene (Fle) and B(a)P were chosen as model PAH compounds due to their high concentration in the actual sample. The results showed that in synthetic solutions, hydroxyl radicals were able to effectively degrade PAH molecules; the Fenton process achieved a reduction rate of 99% for Phe and Fle and 90% for B(a)P. The addition of the surfactant (CAS) only allowed for a little competition with PAH on radicals (<10%).

As part of this project, some oxidation by-products were also identified in synthetic solutions. The phthalic acid, phthalic anhydride and benzoic acid have been identified as main oxidation by-products of Phe, Fle and BaP and showed less toxicity than the parent compounds.

Keywords: PAH, chemical oxidation, attrition sludge, Fenton, KMnO_4

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
AVANT PROPOS	V
RÉSUMÉ	VII
ABSTRACT	IX
TABLE DES MATIÈRES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX	XV
LISTE DES FIGURES	XVII
LISTE DES ÉQUATIONS	XIX
ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES	XXI
INTRODUCTION	1
PARTIE 1 : SYNTHÈSE.....	3
1 CHAPITRE I: SYNTHÈSE.....	5
1.1 GÉNÉRALITÉS DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES.....	5
1.1.1 Définition et propriétés physiques et chimiques	5
1.1.2 Sources de HAP	8
1.1.3 Toxicité des HAP.....	9
1.1.4 Réglementations concernant les HAP	11
1.2 TECHNIQUES DE DÉCONTAMINATION DES SOLS POLLUÉS	13
1.2.1 Méthodes thermiques: Incinération et désorption thermique.....	13
1.2.2 Méthodes biologiques.....	13
1.2.3 Méthodes chimiques.....	14
1.2.4 Lavage du sol	16
1.3 OXYDATION CHIMIQUE DES HAP	19
1.3.1 Procédé Fenton	21
1.3.2 Permanganate	30
1.3.3 Persulfate.....	33
1.3.4 Ozone	35
1.3.5 Sous-produits formés lors de l'oxydation des HAP.....	36
1.4 OBJECTIFS DE RECHERCHE ET ORIGINALITÉ.....	39
1.4.1 Problématique de recherche et hypothèses.....	39
1.4.2 Objectifs de recherche	40
1.4.3 Originalité du projet.....	40
1.5 DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE.....	43

1.5.1	<i>Caractérisation des boues d'attrition</i>	44
1.5.2	<i>Préparation des échantillons</i>	45
1.5.3	<i>Préparation des réactifs</i>	46
1.5.4	<i>Protocole d'oxydation</i>	47
1.5.5	<i>Méthodes analytiques</i>	48
1.6	RÉSULTATS ET DISCUSSION	51
1.6.1	<i>Oxydation des molécules de HAP présentes dans les boues d'attrition par le permanganate de potassium: application de la méthodologie des plans d'expériences</i>	52
1.6.2	<i>Optimisation de la mise en solution des HAP dans les boues d'attrition en présence d'un solvant organique</i>	54
1.6.3	<i>Oxydation des HAP dans des boues d'attrition par l'utilisation du procédé Fenton</i>	55
1.6.4	<i>Oxydation des HAP dans des boues d'attrition par le couplage entre Fenton et $KMnO_4$</i>	56
1.6.5	<i>Dégradation chimique des HAP dans des solutions synthétiques</i>	57
1.7	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	63
1.8	RÉFÉRENCES	67
PARTIE 2: ARTICLES		75
2	CHAPITRE II	77
2.1	RÉSUMÉ.....	79
2.2	ABSTRACT	80
2.3	INTRODUCTION	81
2.4	MATERIALS AND METHODS	84
2.4.1	<i>Characterization of PAH-attrition concentrate</i>	84
2.4.2	<i>Experimental set-up and $KMnO_4$ oxidation assays</i>	84
2.4.3	<i>Preliminary assays</i>	84
2.4.4	<i>Box-Behnken experimental design</i>	85
2.4.5	<i>Influence of a pretreatment using solvent extraction on PAHs oxidized from PAC</i>	86
2.4.6	<i>Analytical methods</i>	87
2.5	RESULTS AND DISCUSSION	87
2.5.1	<i>PAC characterization</i>	87
2.5.2	<i>Preliminary experiments</i>	88
2.5.3	<i>Evaluation of experimental parameters on oxidant performances</i>	88
2.5.4	<i>Optimization of the operating conditions for the oxidation of PAHs</i>	91
2.5.5	<i>Effects of solvents on PAH oxidation from PAC</i>	93
2.6	CONCLUSIONS.....	94
2.7	REFERENCES	97

2.8	FIGURE CAPTION LIST	101
2.9	TABLE CAPTION LIST	101
3	CHAPITRE III.....	113
3.1	RÉSUMÉ.....	115
3.2	ABSTRACT	116
3.3	INTRODUCTION	117
3.4	MATERIALS AND METHODS	120
3.4.1	<i>Preparation and characterization of the PAH-attrition concentrate (PAC).....</i>	<i>120</i>
3.4.2	<i>Determination of the stoichiometric oxidant demand.....</i>	<i>120</i>
3.4.3	<i>Experimental procedure (chemical oxidation)</i>	<i>121</i>
3.4.4	<i>Determination of the optimal operating conditions</i>	<i>122</i>
3.4.5	<i>Combination of permanganate treatment and Fenton process</i>	<i>123</i>
3.4.6	<i>Analytical techniques.....</i>	<i>123</i>
3.4.7	<i>Statistical analysis.....</i>	<i>124</i>
3.5	RESULTS AND DISCUSSION	125
3.5.1	<i>General characteristics of the PAC.....</i>	<i>125</i>
3.5.2	<i>Effect of the SOD on the chemical oxidation of PAHs</i>	<i>125</i>
3.5.3	<i>Effect of the reagent addition protocol on the chemical oxidation of the PAHs.....</i>	<i>127</i>
3.5.4	<i>Effect of total solids concentration</i>	<i>128</i>
3.5.5	<i>Combination of the AOPs (Fenton and KMnO₄)</i>	<i>128</i>
3.6	CONCLUSION	130
3.7	REFERENCES	131
3.8	FIGURE CAPTION LIST.....	136
3.9	TABLE CAPTION LIST	136
4	CHAPITRE IV	143
4.1	RÉSUMÉ.....	145
4.2	ABSTRACT	146
4.3	INTRODUCTION	147
4.4	BACKGROUND.....	147
4.5	MATERIAL AND METHODS	149
4.5.1	<i>Synthetic solution.....</i>	<i>149</i>
4.5.2	<i>Fenton oxidation</i>	<i>150</i>
4.5.3	<i>Parameter analysis</i>	<i>151</i>
4.6	RESULTS AND DISCUSSION	153

4.6.1	<i>Effectiveness of Fenton's oxidation processes on the degradation of Phe, Fle and BaP in methanol solution (1% w/w)</i>	153
4.6.2	<i>Effect of the temperature and the reaction time</i>	154
4.6.3	<i>Fenton oxidation of Phe, Fle and BaP in CAS solution with quartz (SQ, and PSQ)</i>	156
4.6.4	<i>By-product formation</i>	157
4.7	CONCLUSIONS	159
4.8	REFERENCES	160
4.9	FIGURE CAPTION LIST	164
4.10	TABLE CAPTION LIST	164

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1	PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE QUELQUES HAP (TRAN, 2009)	8
TABLEAU 1.2	CARACTÉRISTIQUES TOXICOLOGIQUES DE DIVERS HAP (EVA, 2000).....	10
TABLEAU 1.3	CRITÈRES DE QUALITÉ DES SOLS DU MDDELCC POUR LES HAP (MG KG ⁻¹ DE SOL SEC)	12
TABLEAU 1.4	POTENTIEL D'OXYDO-RÉDUCTION DES OXYDANTS LES PLUS COURANTS (RÉFÉRENCE: H ₂ /H ⁺ À PH = 0 ET T = 25°C)	20
TABLEAU 1.5	CONSTANTES CINÉTIQUES DE RÉACTION DES RADICAUX OH [•] SUR LES COMPOSÉS AROMATIQUES MONO- ET POLY-SUBSTITUÉS	23
TABLEAU 1.6	RÉCAPITULATIF DES PRINCIPAUX TRAVAUX RÉALISÉS SUR L'OXYDATION CHIMIQUE DES HAP PAR LE PROCÉDÉ FENTON OU PAR L'AJOUT DE KMNO ₄	42
TABLEAU 1.7	PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES BOUES D'ATTRITION	51
TABLEAU 1.8	VALEURS MINIMALES ET MAXIMALES DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES POUR L'OPTIMISATION DE LA DÉGRADATION DES HAP PRÉSENTS DANS LES BOUES D'ATTRITION	53
TABLEAU 1.9	COMPARAISON ENTRE LE POURCENTAGE DE DÉGRADATION PRÉDIT ET CELUI OBTENU EXPÉRIMENTALEMENT	54
TABLE 2.1	EXPERIMENTAL DOMAIN STUDIED FOR THE OPTIMIZATION OF PAH DEGRADATION FROM PAC USING RSM.....	106
TABLE 2.2	PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE PAC	106
TABLE 2.3	CONCENTRATIONS OF PAH (MG/KG) IN PAC.....	107
TABLE 2.4	INFLUENCE OF THE SOLID/LIQUID RATIO ON THE DEGRADATION OF TOTAL PAHS BY KMNO ₄ OXIDATION (T = 20°C, [KMNO ₄] = 0.2 M, T = 3 H).....	108
TABLE 2.5	BOX BEHNKEN EXPERIMENTAL DESIGN AND PAH DEGRADATION YIELDS (%) OBTAINED FROM THE PAC (S/L RATIO = 30% (W/V)).....	109
TABLE 2.6	RESULTS FROM ANOVA FOR RESPONSE SURFACE QUADRATIC MODEL FOR THE DEGRADATION OF TOTAL PAHS, PHE, BAA AND BAP FROM PAC.....	110
TABLE 2.7	SIGNIFICANCE OF MATHEMATICAL MODELS AND INFLUENCING FACTORS FOR THE DEGRADATION OF TOTAL PAHS, PHE, BAA AND BAP FROM PAC ACCORDING TO EXPERIMENTAL DESIGN.....	110
TABLE 2.8	COMPARISON OF THE DEGRADATION YIELDS PREDICTED BY THE SOFTWARE VERSUS THE DEGRADATION YIELDS OBTAINED EXPERIMENTALLY FOR TOTAL PAHS, PHE, BAA AND BAP	111
TABLE 2.9	EFFECT OF SOLVENT ON THE EFFICIENCY OF PAH OXIDATION	111
TABLE 3.1	PAHS CONCENTRATIONS IN ORIGINAL PAC.....	139
TABLE 3.2	RESIDUAL PAH CONCENTRATIONS (MG KG ⁻¹) IN PAC AND REMOVAL EFFICIENCIES (%) OBTAINED AFTER THE FENTON TREATMENT PERFORMED WITH DIFFERENT AMOUNTS OF SOD (S/L RATIO = 10% (W V ⁻¹), [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺] RATIO = 10/1, T = 60 MIN, T = 40°C).....	140

TABLE 3.3	RESIDUAL PAH CONCENTRATIONS (MG KG^{-1}) MEASURED IN PAC AT THE END OF THE FENTON TREATMENT USING DIFFERENT S/L RATIO ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 7.5 \times \text{SOD}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10/1$, ADDITION OF $5 \times 2.2 \text{ ML}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $T = 60 \text{ MIN}$).....	141
TABLE 4.1	PHE, FLE AND BAP REMOVAL YIELDS (%) OBTAINED AFTER FENTON'S OXIDATION USING DIFFERENT H_2O_2 CONCENTRATIONS AND REACTION TIME ($[\text{PHE}]_i = 7.34 \text{ MG L}^{-1}$; $[\text{FLE}]_i = 7.23 \text{ MG L}^{-1}$ AND $[\text{BAP}]_i = 6.34 \text{ MG L}^{-1}$).....	169
TABLE 4.2	BY PRODUCTS IDENTIFIED AND THEIR CORRESPONDING PARENT PAHS, AFTER FENTON OXIDATION OF PHE, FLE AND BAP IN 1% METHANOL ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 15 \text{ G L}^{-1}$, $\text{PH} = 2.5$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10/1$, A: PRODUCTS FOUND WITHOUT DERIVATIZATION; B: PRODUCTS IDENTIFIED WITH DERIVATIZATION)	170

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1-1	STRUCTURE MOLÉCULAIRE DES PRINCIPAUX HAP ÉTUDIÉS.....	6
FIGURE 1-2	FORMATION D'UNE MICELLE DANS LA SOLUTION DE SURFACTANT	17
FIGURE 1-3	DESCRIPTION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE	44
FIGURE 1-4	DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS POUR LES 27 HAP PRÉSENTS DANS LES BOUES D'ATTRITION.....	52
FIGURE 1-5	EFFET DE L'OXYDATION PAR FENTON SUR LA DÉGRADATION DE PHE, FLE ET BAP DANS PSQ ($H_2O_2 = 15 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 2,5$, $T = 60^\circ\text{C}$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10/1$, $[PHE]_i = 7,23 \text{ mg L}^{-1}$, $[FLE]_i = 7,63 \text{ mg L}^{-1}$ ET $[BAP]_i = 7,30 \text{ mg L}^{-1}$) (CHAPITRE 4)	58
FIGURE 1-6	DÉGRADATION DE PHE (A), FLE (B) ET BAP (C) DANS DIFFÉRENTES SOLUTIONS (MEOH, SQ ET PSQ) ($[H_2O_2] = 15 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 2,5$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10/1$, $T = 60^\circ\text{C}$, $[PHE]_i = 7,23 \text{ mg L}^{-1}$, $[FLE]_i = 7,63 \text{ mg L}^{-1}$ ET $[BAP]_i = 7,30 \text{ mg L}^{-1}$	60
FIGURE 2-1	SCHEMA OF THE SUCCESSIVE ATTRITION PROCESSES (NIELSEN, 2001)	102
FIGURE 2-2	COMPARISON OF ACTUAL AND PREDICTED VALUES DEFINED FOR THE DEGRADATION OF TOTAL PAHS (A.), PHE (B.), BAA (C.) AND BAP (D.) FROM PAC	103
FIGURE 2-3	EFFECT OF TEMPERATURE AND $KMnO_4$ CONCENTRATION ONTO THE DEGRADATION OF TOTAL PAHS (A.), PHE (B.), BAA (C.) AND BAP (D.) USING A 3D RESPONSE SURFACE AFTER 4 H OF REACTION.....	104
FIGURE 2-4	PHE DEGRADATION AS A FUNCTION OF TEMPERATURE AND RETENTION TIME WITH CONCENTRATION OF $KMnO_4$ FIXED AT 0.25 M (A.) AND AS A FUNCTION OF $KMnO_4$ CONCENTRATION AND RETENTION FOR A TEMPERATURE OF 40°C (B.).....	105
FIGURE 3-1	PAH RESIDUAL CONCENTRATIONS (MG/KG) AND REMOVAL YIELDS (%) OBTAINED AFTER THE USE OF FENTON REAGENTS ADDED WITH DIFFERENT MANNERS: GRADUAL ADDITION USING A PUMP (A. AND C.) OR MANUAL ADDITION OF SEVERAL DOSES (A. AND B.) ($[H_2O_2] = 7.50 \times \text{SOD}$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] \text{ RATIO} = 10/1$, $T = 40^\circ\text{C}$, $T = 60 \text{ MIN}$, $S/L \text{ RATIO} = 15\% \text{ (W/W)}$)	137
FIGURE 3-2	PAH REMOVAL EFFICIENCIES OBTAINED AFTER THE TREATMENT OF PAC USING DIFFERENT AOPS TREATMENT PROCESSES TRAIN (FENTON PROCESS CONDITIONS: $[H_2O_2] = 7.5 \times \text{SOD}$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10/1$, ADDITION OF 5 $\times 2.2 \text{ mL}$, $TS = 30\% \text{ (W/V)}$; $T = 60 \text{ MIN}$; $T = 40^\circ\text{C}$ AND $KMnO_4$ PROCESS CONDITIONS: $[KMnO_4] = 0.4 \text{ M}$; $T = 5.5 \text{ H}$; $TS = 30\% \text{ (W/V)}$; $T = 60^\circ\text{C}$).....	138
FIGURE 4-1	KINETIC DEGRADATION OF PHE(A), FLE(B) AND BAP(C) IN 1% METHANOL AT DIFFERENT TEMPERATURES (20, 40 AND 60°C) BY FENTON OXIDATION ($H_2O_2 = 15 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 2.5$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10$)	165
FIGURE 4-2	EFFECT OF FENTON'S OXIDATION ON THE DEGRADATION OF PHE, FLE AND BAP IN PSQ SOLUTION AT 60°C ($H_2O_2 = 15 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 2.5$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10$, $[PHE]_i = 7.23 \text{ mg L}^{-1}$, $[FLE]_i = 7.63 \text{ mg L}^{-1}$ AND $[BAP]_i = 7.30 \text{ mg L}^{-1}$)	166

FIGURE 4-3	DEGRADATION OF PHE(A), FLE(B) AND BAP(C) IN DIFFERENT SOLUTIONS (METHANOL, SQ AND PSQ) ($H_2O_2 = 15G L^{-1}$, $pH = 2.5$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10$, $T = 60^{\circ}C$, $[PHE]_i = 7.23 MG L^{-1}$, $[FLE]_i = 7.63 MG L^{-1}$ AND $[BAP]_i = 7.30 MG L^{-1}$)	167
FIGURE 4-4	PROPOSED PATHWAYS OF PHE, FLE AND BAP DEGRADATION BY FENTON OXIDATION	168

LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 1.1	$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	22
ÉQUATION 1.2	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	22
ÉQUATION 1.3	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_3\text{O}^+$	22
ÉQUATION 1.4	$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	22
ÉQUATION 1.5	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	22
ÉQUATION 1.6	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$	22
ÉQUATION 1.7	$\text{R} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{ROH}$	24
ÉQUATION 1.8	$\text{RH} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	24
ÉQUATION 1.9	$\text{R}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{ROH}$	24
ÉQUATION 1.10	$\text{OH}^\bullet + \text{H}^+ + \text{E}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	25
ÉQUATION 1.11	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{E}^-$	25
ÉQUATION 1.12	$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	26
ÉQUATION 1.13	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	27
ÉQUATION 1.14	$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	27
ÉQUATION 1.15	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HCO}_3^\bullet + \text{HO}^-$	28
ÉQUATION 1.16	$\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{HO}^-$	28
ÉQUATION 1.17	$\text{Cl}^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HOCl}^\bullet$	28
ÉQUATION 1.18	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	28
ÉQUATION 1.19	$\text{HSO}_4^- + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	28
ÉQUATION 1.20	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{E}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ PH < 3,5	31
ÉQUATION 1.21	$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{E}^- \rightarrow \text{MnO}_{2(\text{s})} + 4 \text{OH}^-$ 3,5 < PH < 12	31
ÉQUATION 1.22	$\text{MnO}_4^- + \text{E}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ PH > 12	31
ÉQUATION 1.23	$\text{R} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_2 + \text{CO}_2$ OU $\text{ROX} + \text{MnO}_2$	32
ÉQUATION 1.24	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{E}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	34
ÉQUATION 1.25	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{3+}$	34
ÉQUATION 1.26	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^\bullet + \text{HO}^-$	34
ÉQUATION 1.27	$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{E}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	35
ÉQUATION 1.28	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{OH}^\bullet$	35
EQUATION 2.1	$\text{PAH} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_2 + \text{CO}_2$ OR $(\text{PAH-OX} + \text{MnO}_2)$	85
EQUATION 2.2	$\text{SOD} = \text{MM}_{\text{OXIDANT}} * \sum([\text{PAH}_i] * \text{S}_i / \text{MM}_{\text{PAH}_i})$	85
EQUATION 2.3	$Y = \text{B}_0 + \text{B}_1\text{A} + \text{B}_2\text{B} + \text{B}_3\text{C} + \text{B}_{12}\text{AB} + \text{B}_{13}\text{AC} + \text{B}_{23}\text{BC} + \text{B}_{11}\text{A}^2 + \text{B}_{22}\text{B}^2 + \text{B}_{33}\text{C}^2$	86
EQUATION 2.4	$\text{TOTAL PAHS (\%)} = 29.9 + 6.05 \text{A} + 1.30 \text{B} + 2.75 \text{C} + 5.91 \text{AB} + 4.19 \text{A}^2 - 1.72 \text{C}^2$	90

EQUATION 2.5	$\text{PHE (\%)} = 20.33 + 10.28 A + 3.87 B + 2.24 C + 5.16 AC + 5.86 BC + 10.89 A^2$	90
EQUATION 2.6	$\text{BAA (\%)} = 41.61 + 4.15 A + 2.70 B + 2.62 C + 6.44 AB + 6.96 A^2 - 10.62 B^2 - 8.03 C^2$	90
EQUATION 2.7	$\text{BAP (\%)} = 45.10 + 6.14 A + 5.38 B + 7.36 C - 12.99 B^2 - 16.18 C^2$	90
EQUATION 3.1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	118
EQUATION 3.2	$A C_N H_M + B H_2O_2 \rightarrow C CO_2 + D H_2O$	120
EQUATION 3.3	$\text{SOD} = \text{MM}_{\text{OXIDANT}} * \sum ([\text{PAH}_i] * S_i / \text{MM}_{\text{PAH}_i})$	121
EQUATION 3.4	$tna + nb - 2 = Ya - YbSP1na + 1nb$,.....	124
EQUATION 3.5	$SP2 = i = 1naYa, z - Ya2 + i = 1nbYb, z - Yb2na + nb - 2$	124
EQUATION 4.1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	148
EQUATION 4.2	$\text{RH} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \cdot\text{R} + \text{H}_2\text{O}$	148
EQUATION 4.3	$\text{R} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \cdot\text{ROH}$	148
EQUATION 4.4	$\text{KT} = -\text{LN} (C_t/C_0)$	154

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

Acyl	Acénaphthylène
Ace	Acénaphène
BaA	Benzo (a) anthracène
BaP	Benzo (a) pyrène
BbF	Benzo (b) fluoranthène
B (g, h, i) P	Benzo (g, h, i) pérylène
BPC	Biphényles polychlorés
BTEX	Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes
CAS	Cocamidopropyl hydroxysultaine
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale
CEC	Capacité d'échange cationique
Chry	Chrysène
Cl ⁻	Chlorures
CMC	Concentration micellaire critique
CO ₃ ²⁻	Ions carbonates
COT	Carbone organique total
Dib (a, i) P	Dibenzo (a, i) pyrène
Dib (a, l) P	Dibenzo (a, l) pyrène
DSO	Demande stœchiométrique en oxydant
EPA	<i>Environmental protection agency</i>
Fe ²⁺	Ions ferreux
Fle	Fluoranthène
GC-MS	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCO ₃ ⁻	Ions bicarbonates
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
I (123-cd) P	Indeno (1, 2, 3-cd) pyrene
IARC	Centre international de recherche sur le cancer

KMnO ₄	Permanganate de potassium
K ₂ S ₂ O ₈	Persulfate de potassium
log Kow	Coefficient de partage octanol/eau
MDDELCC	Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques
MS	Solution de méthanol (une seule molécule de HAP dans une solution de méthanol)
Nap	Naphtalène
NaMnO ₄	Permanganate de sodium
Na ₂ S ₂ O ₈	Persulfate de sodium
<i>NIST</i>	<i>National institute of standards and technology</i>
<i>NPOC</i>	<i>Non-purgeable organic carbon</i>
OH [•]	Radical hydroxyle
O ₃	Ozone
<i>PAH</i>	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i>
Phe	Phénanthrène
POA	Procédés d'oxydation avancée
POPs	Polluants organiques persistants
PSQ	Mélange de trois HAP (Phe, Fle, BaP), surfactant et de quartz en solution
Pyr	Pyrène
RESC	Règlement sur l'enfouissement de sols contaminés
S/L	Rapport Solide/Liquide
SO ₄ ²⁻	Sulfates
<i>SOD</i>	<i>Stoichiometric oxidant demand</i>
SQ	Surfactant, quartz et une molécule de HAP en solution
ST	Solides totaux
t/min	Tours par minute

INTRODUCTION

Au fil des années, les activités industrielles ont contribué d'une façon significative à la pollution de nombreux sites au Canada et dans le monde entier. Les polluants sont nombreux et divers, certains sont connus depuis longtemps comme les métaux et les hydrocarbures, alors que d'autres sont les résultats des activités de la fin du 20^{ième} siècle, c'est le cas des pesticides, des dioxines et furanes, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), etc. Les HAP sont des composés organiques présents dans tous les milieux environnementaux (eau, sol, air) et qui montrent une forte toxicité attribuable à leur effet cancérigène (CCME, 2008). Ils font également partie des polluants organiques persistants (POPs).

En raison de leur particularité hydrophobe, ces composés s'adsorbent facilement sur les matières particulaires. Ainsi, ils s'accumulent aussi bien dans les sédiments (Ferrarese et al., 2008), que dans les sols (Mouton, 2008). Le volume moyen de sites contaminés par des HAP au Québec est d'environ 37 000 m³ (Mercier et al., 2010). L'application des procédés d'attrition, de flottation et/ou de lavage chimique pour décontaminer ces sols permet de concentrer les HAP dans une fraction fine (Mercier et al., 2010). Ces concentrés, qui peuvent être des mousses de flottation ou des boues d'attrition, sont considérés comme des matières potentiellement dangereuses, c.-à-d. qu'ils dépassent les limites prescrites pour l'enfouissement. Ces résidus posent donc une problématique au niveau de leur disposition finale.

Jusqu'à maintenant, la première filière explorée consistait en la déshydratation mécanique des concentrés, suivie d'un séchage thermique, pour ensuite les disposer de manière sécuritaire dans un site autorisé, ceci à des coûts très élevés (300 à 500 \$ t⁻¹).

Au Québec, il n'existe à ce jour aucun procédé de traitement par oxydation à l'échelle commerciale pour ces résidus. Cela est dû à la complexité de ces résidus qui sont fortement contaminés, ainsi qu'à leur importante hétérogénéité. L'objectif de ce projet de thèse est de développer un procédé visant une destruction optimale des HAP présents dans les concentrés issus de la décontamination de sites pollués afin d'offrir une alternative à la méthode usuelle qui consiste à déposer les résidus dans les sites de déchets dangereux.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont envisagés dans cette optique, puisqu'ils ont déjà fait leur preuve pour différents types de traitement de matrices contenant des polluants organiques, comme dans les sédiments (Ferrarese et al., 2008) et les eaux (Zaviska et al., 2009). Les POA sont des traitements oxydatifs basés sur la production d'entités radicalaires,

notamment les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), qui sont des espèces oxydantes et hautement actives, susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des composés organiques.

Le principal objectif de cette étude est la dégradation des molécules de HAP présentes dans les boues d'attrition grâce à un procédé d'oxydation avancée en utilisant le réactif de Fenton.

Ce procédé sera donc tester afin d'établir les conditions opératoires permettant une destruction optimale des HAP. La démarche comprendra aussi l'évaluation de l'efficacité d'autres types d'oxydants (ex. permanganate de potassium (KMnO_4)) et l'optimisation des conditions opératoires du procédé jugé le plus performant.

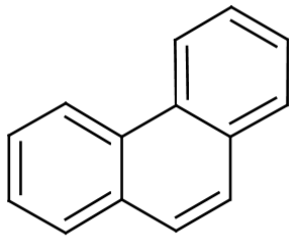
PARTIE 1 : SYNTHÈSE

1 CHAPITRE I: SYNTHÈSE

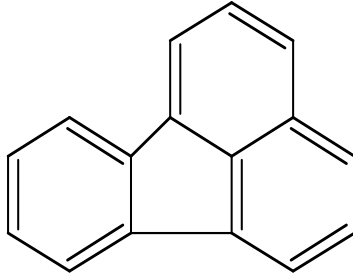
1.1 Généralités des hydrocarbures aromatiques polycycliques

1.1.1 Définition et propriétés physiques et chimiques

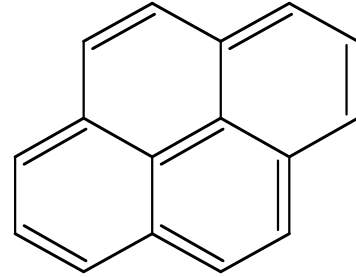
Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont également appelés les hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAN), ou encore, la matière organique polycyclique (Eisler, 1987). Les HAP sont une famille de composés organiques, constitués de carbone et d'hydrogène, disposés sous la forme de deux ou plusieurs cycles benzéniques condensés dans des arrangements linéaires, angulaires ou en grappe. Il existe d'autres HAP comportant sur les noyaux aromatiques des groupements alkyles, des halogènes, ou des atomes de soufre, d'azote et d'oxygène. Le nombre de HAP susceptible d'exister peut atteindre plus de 1 000 composés, mais seulement une centaine ont été identifiés (EPA, 2001; INERIS, 2005). À l'état pur, les HAP se trouvent sous forme solide et sont souvent colorés et cristallins à température ambiante. Ce sont des composés neutres et non polaires dont le point de fusion est supérieur à 100°C et le point d'ébullition à 300°C. Les HAP sont divisés en deux catégories: les composés à faible poids moléculaire formé de moins de quatre anneaux (HAP légers) et les composés à masse moléculaire élevée de quatre anneaux et plus (HAP lourds) (Figure 1.1).



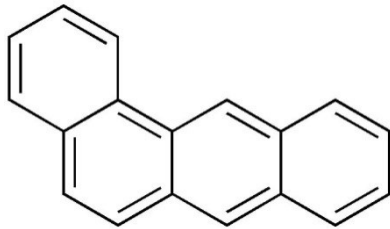
Phénanthrène (Phe)



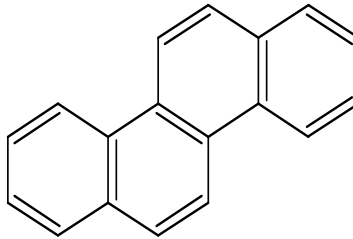
Fluoranthène (Fle)



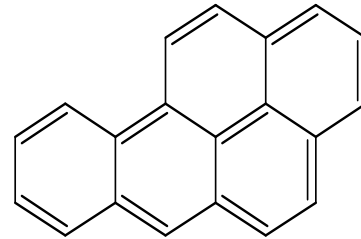
Pyrène (Pyr)



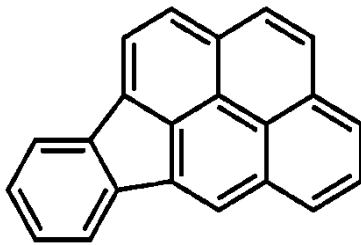
Benzo (a) anthracène (BaA)



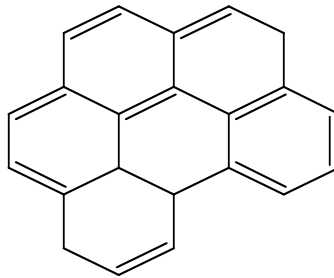
Chrysène (Chry)



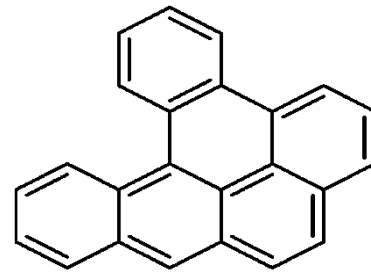
Benzo (a) pyrène (BaP)



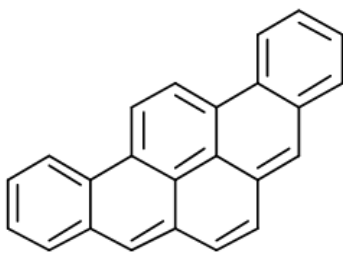
Indeno (1, 2,3-cd) pyrène
(Ind (1, 2,3cd) P)



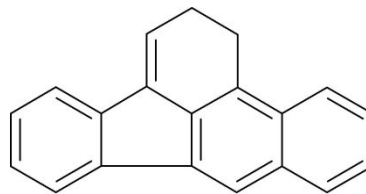
Benzo (g, h, i) perylène
(B(ghi)P)



Dibenzo (a,l) pyrène
(Dib(a,l)P)



Dibenzo (a,i) pyrène
(Dib(a,i)P)



Benzo (b) fluoranthène (BbF)

Figure 1-1 Structure moléculaire des principaux HAP étudiés

Les propriétés physico-chimiques des HAP varient selon leur masse moléculaire, ainsi que le nombre et l'assemblage des cycles qui composent la molécule. Le devenir et la mobilité des HAP dans l'environnement sont principalement contrôlés par leur faible solubilité, leur hydrophobicité et leur pression de vapeur saturante.

La pression ou la tension de vapeur des HAP diminue au fur et à mesure que la masse moléculaire augmente, tandis que leur solubilité est inversement proportionnelle au nombre de cycles aromatiques, de 1 à 30 mg L⁻¹ pour les légers et de 1 µg L⁻¹ à 1 mg L⁻¹ pour les lourds (Norini, 2007).

Le coefficient de partage octanol/eau (log Kow) traduit la répartition d'une molécule de soluté entre la phase lipophile (octanol) et la phase hydrophile (eau). Il évalue l'hydrophobicité d'une molécule et son potentiel lipophile. Par sa détermination, il est possible d'estimer l'adsorption du composé au niveau des régions hydrophobes du sol (matière organique, lipides, matières particulaires).

Les valeurs de log Kow qui varient entre 3,37 et 6,50 sont relativement élevées et confirment le caractère hydrophobe des HAP. Ces valeurs élevées témoignent également de la nécessité d'utiliser des solvants organiques ou des agents tensioactifs pour leur extraction. D'une manière générale, plus le nombre d'anneaux de benzène d'un HAP est élevé, moins il est soluble dans l'eau et moins il est volatile. Ces propriétés font en sorte que les HAP tendent à s'adsorber sur la matière organique, ainsi que sur les particules du sol (Mouton, 2008). Le Tableau 1.1 présente les caractéristiques physico-chimiques de quelques HAP rencontrés dans l'environnement.

Tableau 1.1 Propriétés physiques et chimiques de quelques HAP (Tran, 2009)

HAP	Paramètres					
	Formule	PM** (g mole ⁻¹)	Nb d'anneaux	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg L ⁻¹)	Log Kow*	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
Acénaphylène (Acy)	C ₁₂ H ₈	152	2	3,93	4,07	2,9 x 10 ⁻²
Acénaphène (Ace)	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	1,20	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	4,90	5,0 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 (Chry)	C ₁₈ H ₁₂	228	4	0,0018	5,63	6,3 x 10 ⁻⁷
Benzo(b)fluoranthène (BbF)	C ₂₀ H ₁₂	252	5	0,0015	6,04	5,0 x 10 ⁻⁷
Benzo(k)fluoranthène (BkF)	C ₂₀ H ₁₂	252	5	0,0008	6,06	9,6 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-cd) pyrène Ind(1,2,3cd)P	C ₂₀ H ₁₂	276	5	0,062	6,58	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻⁶
Dibenzo(a,h) anthracène (Dib(a,h)A)	C ₂₂ H ₁₄	278	6	0,0005	6,84	1,0 x 10 ⁻¹⁰
Benzo(ghi)pérylène (B(g,h,i)P)	C ₂₀ H ₁₂	276	6	0,0003	6,50	1,0 x 10 ⁻¹⁰

* Kow : Coefficient de partage octanol/ eau, **PM : poids molaire

1.1.2 Sources de HAP

Les HAP sont des composés ubiquistes présents dans tous les compartiments environnementaux. Ils sont surtout produits par pyrolyse ou par la combustion incomplète de la matière organique, et tout procédé naturel ou anthropique de combustion peut en être générateur (Lutz, 2006).

Parmi les sources naturelles, les feux de forêt rejettent environ 2 000 t an⁻¹ de HAP constituant, à eux seuls, la plus importante source naturelle de HAP au Canada (Environnement Canada, 1994). Les éruptions volcaniques et les processus géochimiques sont également à l'origine de l'émission de ces produits, mais en quantités plus faibles.

Il existe d'autres sources de production de HAP qui sont à l'origine des composés trouvés majoritairement dans l'environnement. Ces sources proviennent de l'activité anthropique comme la production d'aluminium, l'industrie pétrochimique, les cimenteries, l'industrie du bitume et du goudron, etc. Les HAP sont également présents dans les effluents industriels et urbains et dans les déchets d'incinération. Ils peuvent aussi être issus de la combustion incomplète de matières fossiles (chauffage des résidences, transport), de tabac, etc.

Les principales sources des émissions atmosphériques de HAP sont le chauffage au bois résidentiel et les alumineries. La contamination des sols et des eaux à proximité des sites industriels est importante et elle diminue de façon exponentielle en s'éloignant de la source émettrice. Le rapport du Ministère de l'Environnement du Canada montrait, en 1994, que les plus importantes sources de rejets de HAP dans l'eau et dans le sol proviennent des produits traités à la créosote (jusqu'à 2 000 t an⁻¹), les déversements de produits pétroliers (76 t an⁻¹), les usines métallurgiques et les cokeries (4 t an⁻¹), en plus des retombées de HAP présents dans l'atmosphère (Environnement Canada, 1994).

1.1.3 Toxicité des HAP

Différentes études ont rapporté que les molécules de HAP sont préférentiellement adsorbées sur les particules de petite taille de diamètre inférieur à 3,5 µm. Ces particules, contenant les composés toxiques qui se sont adsorbés, sont susceptibles d'atteindre les voies respiratoires, (INERIS, 2000). Par conséquent, les HAP peuvent pénétrer dans l'organisme par ingestion directe ou indirecte, ou par contact dermique.

Actuellement, les effets toxicologiques des HAP sont très peu connus. Toutefois, les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAP peuvent provoquer de nombreux effets sur la santé: effets hépatiques, hématologiques, immunologiques et effets sur la reproduction, ainsi que des effets écotoxiques et cancérigènes (INERIS, 2005).

Chez l'humain, l'association entre l'exposition aux HAP et l'incidence accrue de cancer a été établie par des études en milieu de travail où on retrouve une forte concentration de HAP dans l'air ambiant. Jusqu'à maintenant, les poumons, la peau et la vessie sont les organes les plus fréquemment impliqués dans plusieurs types d'industries où une exposition aux HAP est connue (St-Amour, 2000).

Le Tableau 1.2 suivant présente les effets toxicologiques de quelques HAP selon la classification du Centre international de recherche sur le cancer (IARC) et l'agence américaine de la protection de l'environnement (EPA).

Tableau 1.2 Caractéristiques toxicologiques de divers HAP (Eva, 2000)

HAP	Toxicité	Cancérogénèse	Mutagenèse	Rapporté dans
Naphtalène	Modérée	Non confirmée		EPA-TSCA
Acénaphène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
Acénaphthylène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
Fluorène	Faible		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Phénanthrène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Anthracène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Fluoranthène	Modérée	Non confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Pyrène	Modérée	Non confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Benzo(a)anthracène	Élevée	Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Chrysène		Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Benzo(b) fluoranthène		Confirmée	Constatée	IARC
Benzo(k) fluoranthène		Confirmée	Constatée	IARC
Benzo(a)pyrène	Élevée	Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
Benzo(e)pyrène		Non confirmée	Constatée *	IARC
Indéno (1, 2,3- cd) pyrène		Confirmée	Constatée	EPA-TSCA, IARC
Benzo(g,h,i)pérylène		Non confirmée	Constatée	IARC
Dibenzo (a, h) anthracène	Élevée	Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC

(*) *Mutagène pour l'homme*

IARC : Centre international de recherche sur le cancer (CIRC)

EPA-TSCA: Environmental Protection Agency-Toxic Substances Control Act

1.1.4 Réglementations concernant les HAP

Les règlements et les lois qui s'appliquent aux HAP dans les sols varient d'un pays à un autre. Au Québec, deux ministères émettent les directives concernant la pollution des sols et des eaux: le Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME) et le Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques (MDDELCC). Seuls les sites du gouvernement canadien (aéroports, bases militaires, etc.) sont soumis aux règlements du CCME et le reste du territoire québécois suit les normes et les actions du MDDELCC. En termes de qualité des sols, le MDDELCC du Québec définit trois critères ou niveaux à respecter pour chaque contaminant : A, B, C (Tableau 1.3).

Niveau A: Concentrations maximales dans les sols pour des terrains à vocation agricole;

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.

En plus des trois niveaux cités ci-dessus, le Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés (RESC) a introduit un critère communément appelé le « critère D » pour déterminer les limites de contamination acceptables dans les sols envoyés au centre d'enfouissement (Tableau 1.3).

Par conséquent, les concentrations des contaminants présents dans les sols doivent respecter les critères génériques ou l'enfouissement sécuritaire pour éviter les restrictions dans l'usage du terrain. Dans le cas contraire, les sols doivent être traités jusqu'à atteindre les critères correspondant à la future utilisation du terrain ou disposés dans des endroits prévus à cet effet.

Tableau 1.3 Critères de qualité des sols du MDDELCC pour les HAP (mg kg⁻¹ de sol sec)

HAP	A	B	C	D (RESC)
Naphtalène	0,1	5	50	56
2- Methyl naphtalène	0,1	1	10	56
1- Methyl naphtalène	0,1	1	10	56
2,3 Dimethylnaphtalène	0,1	1	10	56
Acénaphthylène	0,1	10	100	100
Acénaphène	0,1	10	100	100
2, 3,5-Trimethyl naphtalène	0,1	1	10	56
Fluorène	0,1	10	100	100
Phénanthrène	0,1	5	50	56
Anthracène	0,1	10	100	100
Fluoranthène	0,1	10	100	100
Pyrène	0,1	10	100	100
Benzo (c) phenanthrène	0,1	1	10	56
Benzo (a) anthracène	0,1	1	10	34
Chrysène	0,1	1	10	34
Benzo (b) fluoranthène	0,1	1	10	136
Benzo (j) fluoranthène	0,1	1	10	136
Benzo (k) fluoranthène	0,1	1	10	136
7,12-Dimethylbenzo(a)anthracène	0,1	1	10	34
Benzo (a) pyrène	0,1	1	10	34
3-Methylcholanthrène	0,1	1	10	150
Indeno (1, 2,3-cd) pyrène	0,1	1	10	34
Dibenzo (a, h) anthracène	0,1	1	10	82
Benzo (g,h,i) perylène	0,1	1	10	18
Dibenzo (a, l) pyrène	0,1	1	10	34
Dibenzo (a, i) pyrène	0,1	1	10	34
Dibenzo (a, h) pyrène	0,1	1	10	34

1.2 Techniques de décontamination des sols pollués

Les différentes méthodes de traitement des sols ont pour but de détruire les polluants ou de diminuer leurs concentrations jusqu'à des seuils acceptables selon les normes en vigueur et/ou d'immobiliser les contaminants initialement présents dans les sols.

Il existe divers principes d'intervention pour la réhabilitation des sols pollués: les interventions *in situ*, réalisées directement sur site, ou *ex situ*. La méthode *ex situ* nécessite une étape d'excavation du sol qui pourrait être traité par la suite soit sur place (*on site*), soit sur un autre site (*off site*). Le choix d'une technique par rapport à une autre est fonction du diagnostic de la pollution, des impacts sur l'environnement et la santé humaine, des usages auxquels le site est destiné et du coût de réhabilitation. Ces traitements peuvent être combinés les uns avec les autres afin de réduire suffisamment les niveaux des contaminants.

1.2.1 Méthodes thermiques: Incinération et désorption thermique

L'incinération et la désorption thermique sont des méthodes répandues pour le traitement des sols pollués par des composés organiques. L'incinération consiste à chauffer les sols pollués dans un four à des températures extrêmes (870 – 1 200°C). La température élevée convertit les polluants en CO₂ et H₂O, ainsi qu'en résidus variés de combustion (Dufresne, 2013). La désorption thermique utilise des températures variant entre 100 et 600°C. Usuellement, la désorption thermique est suivie par la combustion des gaz produits, ce qui détruit les HAP (Récupère-Sol). Le processus consiste à appliquer de la chaleur aux sols excavés afin d'augmenter la pression de vapeur des contaminants et ainsi, de favoriser leur volatilisation. Contrairement à l'incinération, les contaminants ne sont pas détruits, ils ne font que changer d'état, soit de la phase solide à la phase gazeuse (Duchesne, 2013). Ces deux techniques sont bien adaptées au traitement des sols pollués par les HAP. Cependant, elles nécessitent un système de traitement des effluents gazeux et demande des coûts très élevés.

1.2.2 Méthodes biologiques

Les traitements biologiques exploitent le potentiel des microorganismes (champignons, bactéries et algues) pour dégrader des composés organiques tels que les HAP. La biodégradation par traitement *in situ* a pour principe de stimuler l'activité microbienne en utilisant l'injection d'oxygène ou de nutriments dans le sol.

La biodégradation peut aussi s'effectuer dans des réacteurs ou landfarming. Le traitement en réacteur consiste à effectuer la biodégradation dans un contenant adéquat installé sur le site. Tandis que le landfarming consiste en l'épandage du sol contaminé en plus faible épaisseur (quelques dizaines de centimètres) sur une surface imperméable et avec retournement régulier des terres polluées. La biodégradation des HAP dépend de plusieurs facteurs comme: le pH, la température, le type des microorganismes, les propriétés physico-chimiques des composés à dégrader ainsi que leurs concentrations et leur disponibilité. Les HAP sont des composés relativement réfractaires à la dégradation biologique. Les HAP légers sont généralement plus facilement biodégradables que les HAP lourds (à haut poids moléculaire). Les HAP ayant 2 à 4 cycles semblent être facilement utilisés par les bactéries comme source de carbone pour leur croissance, tandis que les plus HAP ayant 5 à 6 cycles sont récalcitrants à l'attaque microbienne, seuls quelques champignons et algues sont capables de les transformer (Bernal-Martinez, 2005).

Par ailleurs, l'addition de surfactants, d'huiles végétales ou de substrat organique peut augmenter la biodisponibilité et le potentiel métabolique de la communauté bactérienne (Haritash et Kaushik, 2009). Une étude de Siméon et al. (2009) a montré que l'ajout de substrat organique, de type boues municipales, a permis d'obtenir de bons rendements. En effet, la dégradation des HAP lourds (5 et 6 cycles) a atteint près de 68%.

1.2.3 Méthodes chimiques

1.2.3.1 Oxydation chimique in situ

L'oxydation chimique *in situ* consiste à injecter un oxydant dans les sols (zones saturées et non saturées) sans excavation. Ce procédé permet une dégradation partielle ou entière des polluants présents dans le sol par l'ajout d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), le permanganate et le persulfate de potassium ou de sodium ($KMnO_4$, $NaMnO_4$, $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$).

Il existe deux types de systèmes de mise en place de l'agent oxydant: l'injection et le malaxage. Dans la majorité des cas, le traitement est réalisé par injection; le malaxage est une technique plus récente et novatrice; elle est encore très peu utilisée. L'injection consiste à introduire les oxydants liquides dans les sols à traiter au moyen de puits d'injection. Le réseau de puits doit couvrir la zone à traiter, afin que le polluant soit bien en contact avec l'oxydant. Le malaxage est effectué par des engins spécialisés et il est couplé avec une injection d'un agent oxydant tout en déstructurant et en mélangeant le sol (Touzé et al., 2005).

L'oxydation par des procédés classiques demeure souvent partielle et de nombreux sous-produits de dégradation peuvent être toxiques et ne peuvent donc pas être directement traités par des procédés biologiques. Toutes ces raisons ont conduit les chercheurs à faire appel aux procédés d'oxydation avancée (POA). Ces derniers impliquent la présence d'un oxydant fort (OH^\bullet) formé durant le processus d'oxydation et qui permet une oxydation poussée de la matière organique.

1.2.3.2 Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA sont des traitements chimiques mettant en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux hydroxyles libres, hautement actifs et capables de réagir avec un grand nombre de composés organiques réfractaires. Ces espèces radicalaires réagissent avec les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires, tels que les HAP (Gogate et Pandit, 2004). Ils incluent les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; TiO_2/UV), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique.

Le procédé le plus souvent utilisé est le réactif de Fenton qui exploite le H_2O_2 et les ions ferreux (Fe^{2+}), en vue de générer des espèces radicalaires (OH^\bullet , HO_2^\bullet , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques. Ces procédés ont fait l'objet de nombreuses études pour traiter des matrices solides contaminées par les composés HAP (Watts et al, 2002; Rivas, 2006; Jonsson et al., 2007; Ferrarese et al., 2008; De Souza e Silva et al., 2009a,b).

L'article synthèse de Rivas (2006) décrit les trois principales technologies appliquées pour l'oxydation des HAP initialement présents dans des sols contaminés; qui comprennent l'utilisation de l'ozone O_3 , du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (avec ou sans ajout des ions ferreux), et de la vapeur d'eau sous pression à haute température en présence d'un oxydant. La comparaison entre le réactif de Fenton et l'ozone pour le traitement des sols contaminés par des HAP a été effectuée par Jonsson et al. (2007). Il a été rapporté que le réactif de Fenton dégraderait plus efficacement les HAP en comparaison à l'ozone. La photolyse (UV ou $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) est souvent utilisée pour la décontamination des eaux souterraines (Eckenfelder et al., 1992). En ce qui concerne les sols contaminés, elle est 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 susceptibles d'avoir lieu.

1.2.4 Lavage du sol

Le lavage de sol est un procédé *ex situ* basé sur le rinçage avec de l'eau contenant les produits chimiques de l'extraction pour enlever les contaminants.

Pour le cas des HAP ayant un fort pouvoir adsorbant sur les particules solides, il sera difficile de les extraire du sol. Les tensioactifs ou les surfactants sont couramment utilisés pour faciliter leur extraction. Le processus d'extraction des contaminants organiques peut se faire en les concentrant dans un plus petit volume de sol par séparation particulaire, gravimétrique, flottation et/ou attrition (Tran, 2009).

1.2.4.1 Attrition

L'attrition est un procédé qui consiste à détacher les fines particules contaminées des particules plus grossières. Dans la cellule d'attrition, les particules subissent des frictions et des collisions les unes contre les autres, avec l'hélice et les parois de la cellule, causant l'abrasion et la désintégration des agrégats de particules (Stražičar et Sešelj, 1999). L'utilisation du surfactant assure la désorption des contaminants organiques hydrophobes de la surface des particules du sol produisant par la suite des concentrés de particules fines appelés boues d'attrition.

1.2.4.2 Flottation

La flottation est un procédé physico-chimique de séparation fondé sur la différence de propriétés hydrophobes/hydrophiles des surfaces entre les contaminants et la matrice du sol, et plus particulièrement l'affinité des particules hydrophobes avec les bulles d'air injecté.

Le système consiste en une pulpe (matrice/eau/agents de flottation) maintenue sous agitation avec des injections d'air à des débits très précis. L'air injecté va permettre aux particules présentant des surfaces hydrophobes de se fixer aux bulles d'air lorsqu'elles entrent en collision avec elles, alors que les particules hydrophiles restent en solution. L'utilisation de surfactant va permettre de réduire la tension superficielle et le processus génère alors une mousse chargée en contaminants qui est collectée au dessus de la cellule de flottation.

1.2.4.3 Surfactants

Le lavage des sols contenant des HAP fait appel à des surfactants et à des agents de lavage qui permettent de diminuer la tension superficielle et ainsi, de mobiliser les contaminants jusqu'alors insolubles en milieu aqueux. Les surfactants sont également nommés: tensioactifs, agents de surface ou détergents. Les surfactants au-delà de la concentration micellaire critique

(CMC) forment des agrégats dans l'eau appelés micelles. La concentration à laquelle la formation des premières micelles est observée est appelée la CMC. Les micelles sont capables de solubiliser les HAP. Cette solubilisation dépend du type et de la quantité de surfactant utilisé, du temps de contact, des interactions entre le sol et le surfactant et de l'hydrophobicité des contaminants (Mouton, 2008).

Les surfactants sont des composés chimiques amphiphiles constitués d'une longue chaîne carbonée aux propriétés lipophiles (queue) et d'un groupement polaire (tête). Cette structure donne au surfactant un caractère particulier qui rend la queue hydrophobe et la tête hydrophile et polaire. Comme résultante de ses propriétés amphiphiles, un surfactant est capable de s'adsorber à l'interface du système solide-liquide (sol-eau) et, ainsi, de réduire les énergies interfaciales.

À faible concentration, les surfactants sont présents sous forme de monomères en solution. Ces monomères s'accumulent à l'interface solide-liquide jusqu'à saturation de cette dernière. Si la quantité de surfactant augmente, les monomères s'agglomèrent pour former des micelles (Figure 1.2).

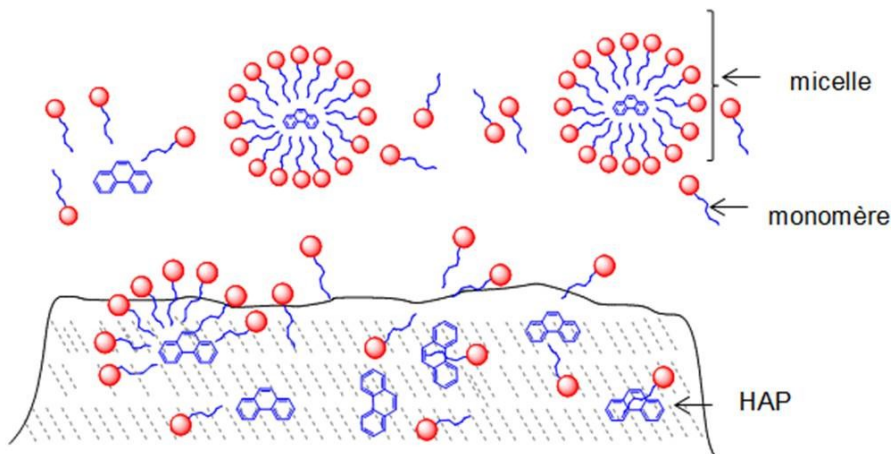
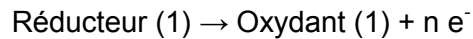


Figure 1-2 Formation d'une micelle dans la solution de surfactant

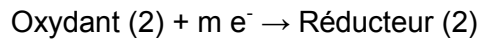
1.3 Oxydation chimique des HAP

L'oxydation chimique est une réaction dans laquelle un composé perd un ou plusieurs électrons. L'oxydant est le composé accepteur d'électrons et le réducteur est le composé donneur d'électrons. L'oxydation d'un composé s'accompagne toujours de la réduction d'un autre:

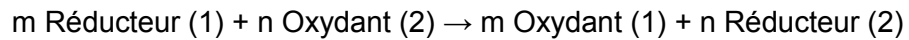
- Oxydation



- Réduction



La réaction globale d'oxydo-réduction est la somme des deux demi-équations précédentes :



Un couple Oxydant/Réducteur ou Redox est défini par les deux formes oxydée et réduite d'un même composé (Ex : Fe^{2+}/Fe). Ces couples sont classés selon un critère qui est le potentiel d'oxydo-réduction (ou potentiel Redox E°).

Le pouvoir spécifique de chaque oxydant est caractérisé par le potentiel d'oxydo-réduction du couple oxydant/réducteur correspondant. Le potentiel standard (Redox) est défini en prenant comme référence celui du couple H_2/H^+ à $\text{pH} = 0$ et à $T = 25^\circ\text{C}$. Les potentiels standard d'oxydo-réduction des oxydants les plus couramment utilisés sont exposés au Tableau 1.4.

Tableau 1.4 Potentiel d'oxydo-réduction des oxydants les plus courants (Référence: H₂/H⁺ à pH = 0 et T = 25°C)

Oxydant	Couple redox	Demi-Équation (Réduction)	E° (V)
Ion hydrogène	H ₂ /H ⁺	2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂	0,00
Permanganate	MnO ₂ /MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻ + 4 H ⁺ + 3 e ⁻ → MnO ₂ + 2 H ₂ O	1,67
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → 2 H ₂ O	1,77
Persulfate	SO ₄ ²⁻ /S ₂ O ₈ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 e ⁻ → 2 SO ₄ ²⁻	2,01
Ozone	O ₂ /O ₃	O ₃ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	2,07
Radical sulfate	SO ₄ ²⁻ /SO ₄ ^{-•}	SO ₄ ^{-•} + e ⁻ → SO ₄ ²⁻	2,60
Radical hydroxyle	H ₂ O/OH [•]	2 OH [•] + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → 2 H ₂ O	2,80

Les oxydants listés dans le Tableau 1.4 ont des potentiels redox suffisamment élevés pour oxyder la plupart des polluants organiques, dont les HAP. Deux types d'oxydants peuvent être distingués: ceux qui peuvent agir par transfert d'électrons (ex: permanganate), ou ceux qui peuvent agir par mécanisme radicalaire, c'est le cas du peroxyde d'hydrogène, de l'ozone et du persulfate, donnant lieu à la formation de radicaux libres comme le radical hydroxyle ou le radical sulfate. Ces radicaux sont des espèces chimiques possédant au moins un électron célibataire (non apparié) qui lui confère une grande réactivité.

Les potentiels redox sont en général utiles pour déterminer la force d'un oxydant, mais ces valeurs n'indiquent pas leur comportement avec les polluants. L'efficacité d'une réaction d'oxydation dépend de nombreux facteurs tels que la température, le pH, les concentrations des réactifs, les impuretés du système qui entrent en compétition avec les polluants ciblés (exemple: matière organique naturelle, ou autres consommateurs de l'oxydant, etc.). Par conséquent, pour déterminer le véritable potentiel d'un oxydant des expériences doivent être effectuées afin de déterminer les conditions optimales de traitement. Les principaux paramètres à évaluer sont la demande en oxydant ou la quantité d'oxydant nécessaire pour dégrader les polluants.

L'oxydation chimique présente plusieurs avantages:

- Le procédé est destructif;
- La technique peut s'attaquer à un large spectre de polluants organiques;
- Les réactions sont rapides;
- Le procédé peut même être appliqué sur de fortes concentrations en contaminants;
- L'oxydation peut être complète (minéralisation totale);
- Si l'oxydation n'est pas totale, les sous-produits de dégradation générés peuvent être parfois plus biodégradables que les polluants initiaux, ce qui permet de combiner le traitement avec d'autres techniques;
- Les oxydants ne sont pas très onéreux et ont une durée de vie faible.

1.3.1 Procédé Fenton

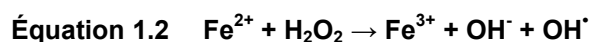
En 1894, Henry J. Fenton remarque qu'un mélange de H_2O_2 et de Fe(II) dans un milieu acide possède des propriétés oxydantes très puissantes. Ce n'est que plus tard, en 1934, que Haber et Weiss émettent l'hypothèse que le radical hydroxyle est responsable de cette oxydation (Haber, 1934 ; cité par Haddou, 2010). Par la suite, le mécanisme dans lequel la formation de OH^\cdot est l'étape clé et qui est appelé aujourd'hui le Fenton « classique », est développé et approfondi. Le mécanisme classique est une réaction d'oxydo-réduction simple dans lequel les ions Fe(II) sont oxydés en ions Fe(III) et le H_2O_2 est réduit en ion hydroxyde et en radical hydroxyle (Machulek et al., 2012).

Le H_2O_2 est un oxydant fort qui devient plus efficace quand il réagit avec d'autres réactifs ou des sources d'énergie capables de le dissocier et de générer des radicaux hydroxyles, qui agiront comme agents oxydants. Avec les ions Fe^{2+} , le H_2O_2 peut se décomposer et produire les OH^\cdot . Les ions Fe^{2+} peuvent être apportés sous formes de chlorures (Cl^-), de sulfates (SO_4^{2-}), de nitrates (NO_3^-) ou de perchlorates (ClO_4^-) (Flotron, 2004). L'ajout de sulfate ferreux est intéressant, selon l'étude De Laat et al. (2004). En effet, la vitesse de réaction entre les ions Fe^{2+} et H_2O_2 est plus élevée en présence des ions SO_4^{2-} , par comparaison avec d'autres ions testés (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^-), grâce à la grande réactivité du complexe FeSO_4 .

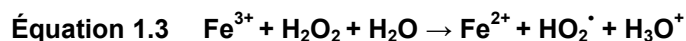
Le sulfate ferreux se présente sous forme de petits cristaux verts à l'état hydraté et d'une poudre blanchâtre à l'état anhydre. Il s'ionise en solution aqueuse selon l'équilibre suivant (Équation 1.1):



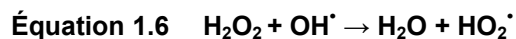
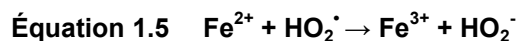
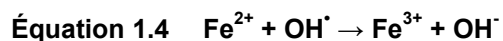
La réaction principale permettant la génération des OH^\cdot est la suivante (Équation 1.2):



Le fer ferrique peut aussi réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux (Équation 1.3). Cette réaction est moins rapide que la première (Équation 1.2)



La présence de grandes quantités de réactifs, surtout de fer ferreux, peut réduire l'efficacité du système en raison de la réaction des ions ferreux avec les radicaux formés (Équations 1.4, 1.5, et 1.6).



1.3.1.1 Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux OH[•] sont parmi les oxydants les plus puissants avec un potentiel d'oxydo-réduction de 2,8 V, soit l'espèce la plus oxydante après le fluor. Il s'agit d'espèces très réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10⁻⁹ sec (Maestre, 1991; Pulgarin et al., 1994; cités par Zaviska et al., 2009). Ils sont peu sélectifs et peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (10⁹ fois plus élevée). Les vitesses de réaction entre les composés organiques et les radicaux hydroxyles sont très rapides de l'ordre 10⁶ - 10¹⁰ M⁻¹ sec⁻¹. Le Tableau 1.5 présente les constantes cinétiques des réactions entre les radicaux OH[•] et des composés organiques (mono- et poly-substitués) en milieu aqueux étudiées par Buxton et al. (1988) et Haag et Yao (1992) cités par Zaviska et al. (2009).

Tableau 1.5 Constantes cinétiques de réaction des radicaux OH[•] sur les composés aromatiques mono- et poly-substitués

Composés aromatiques monosubstitués	Substituants	K _{OH} (*10 ⁻⁹ M ⁻¹ sec ⁻¹)	Composés aromatiques polysubstitués	K _{OH} (*10 ⁻⁹ M ⁻¹ sec ⁻¹)
Benzène	-H	7,8	Phtalates	4,0
Phénol	-OH	14	Trichlorobenzène	4,0
Aniline	-NH ₂	15	Dichlorobenzène	5,0
Anisole	-OCH ₃	5,4	BPCs	6,0
Toluène	-CH ₃	3,0	HAP	1,0
Éthylbenzène	-CH ₂ CH ₃	7,5	Lindane	5,2
Acide benzoïque	-COOH	4,3	Atrazine	2,6
Ion benzoate	-COO ⁻	5,9	Simazine	2,8
Benzaldéhyde	-CHO	4,4	Alschlor	4,0
Acétophénone	-C(O) CH ₃	5,9	Carbofurane	7,0
Nitrobenzène	-NO ₂	3,9	Pentachlorophénol	4,0
Benzamide	-CONH ₂	3,4	Dinoseb	4,0
Chlorobenzène	-Cl	5,5	-	-
Fluorobenzène	-F	10	-	-

La réactivité des radicaux dépend de plusieurs paramètres tels que la densité électronique des molécules, la force des liaisons C-H, la stabilité du radical naissant, les facteurs statistiques (nombre de positions d'attaque possibles) et les effets stériques (Haddou, 2010).

1.3.1.2 Mécanismes d'action des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles réagissent avec les composés organiques (R, RH) selon deux voies :

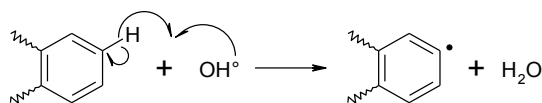
- Par addition sur une double liaison carbone-carbone ou aromatique (hydroxylation) (Équation 1.7):



- Par l'abstraction d'un atome d'hydrogène. Ce mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires, attaqués par l'oxygène (Équation 1.8):



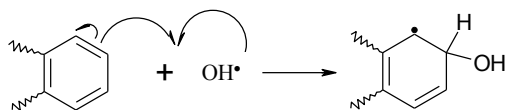
Dans le cas des composés aromatiques, dont les HAP constituent un cas particulier, l'Équation 1.8 peut s'écrire comme suit:



Elle est suivie d'une réaction plus favorable en termes de stabilité électronique du noyau benzénique, qui est l'addition d'un autre radical hydroxyle sur l'intermédiaire radicalaire précédemment formé, pour générer un composé hydroxylé (Équation 1.9):



L'Équation 1.7 conduit à la formation d'un radical de type cyclohexadiényle comme indiqué ci-dessous:



1.3.1.3 Facteurs influençant l'efficacité du système Fenton

L'efficacité du système Fenton est fonction de nombreux paramètres, tels que le pH, les concentrations initiales en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène, le temps de réaction et la température.

1.3.1.3.1 Influence du pH

La réaction de Fenton est généralement menée dans un milieu acide pour prévenir la précipitation des sels de fer (Kuo, 1992). Il présente son activité catalytique maximale à un pH près de 3 (Tang et Huang, 1996).

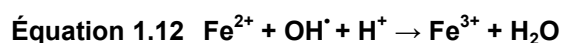
Celle-ci diminue fortement avec l'augmentation ou la diminution de cette valeur. À une valeur de pH supérieure à 3, les ions Fe^{3+} commencent à précipiter sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et décomposent le H_2O_2 en O_2 et H_2O (Bautista et al., 2008). Cependant, si la concentration en protons est trop élevée, à des pH trop acides ($\text{pH} < 2$), il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la demi-réaction redox ci-dessous (Équation 1.10 dont la constante de vitesse est relativement élevée ($k_{\text{OH}^\bullet, \text{H}^+} = 7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)) (Tang et Huang, 1996) :



Les électrons peuvent provenir de la demi-réaction d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique (Équation 1.11):



Il s'ensuit la réaction globale suivante (Équation 1.12):



Par conséquent, un ajustement du pH dans la plage 2 à 3 est nécessaire avant d'ajouter le réactif de Fenton.

1.3.1.3.2 *Influence de la température*

La température agit de manière positive sur la cinétique des réactions. Elle augmente la vitesse de réaction entre le H_2O_2 et les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} , ce qui augmente la vitesse de génération des espèces oxydantes (radicaux hydroxyles) (Aygün et al., 2012).

En outre, il est connu que l'augmentation de la température accroît le nombre de collisions entre les molécules, ce qui conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation (Atkins, 1986; cité par Haddou, 2010).

Une étude réalisée par Zazo et al. (2010) a montré que l'augmentation de la température améliore à la fois la vitesse d'oxydation et le degré de minéralisation du phénol par oxydation de Fenton. Ceci a conduit à une réduction de près de 80% du COT à 90°C en utilisant des quantités réduites de H_2O_2 et Fe^{2+} .

Toutefois, il a été mentionné dans la littérature que l'augmentation de la température peut également affecter la stabilité du H_2O_2 , en raison de sa décomposition thermique en O_2 et H_2O (Gogate et Pandit, 2004).

1.3.1.3.3 *Influence du temps de réaction*

L'étape limitante de la réaction de Fenton est la régénération des ions Fe^{2+} . Par conséquent, la réaction a été divisée en deux phases: la première est l'oxydation rapide et la formation des radicaux OH^\cdot et la seconde phase est la diminution du taux d'oxydation qui peut être associée à la présence de grandes quantités d'ions Fe^{3+} qui ne sont pas convertis en Fe^{2+} . Dans la plupart des études expérimentales sur l'oxydation de Fenton, le temps de réaction nécessaire pour une dégradation complète se situe entre cinq minutes et neuf heures, et de quelques heures à quelques jours pour les composés réfractaires (Lens et al., 2005).

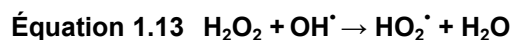
De Souza e Silva et al. (2009a) ont étudié l'efficacité des paramètres de fonctionnement dans le procédé d'oxydation Fenton pour des sols fortement contaminés par les HAP (ex: pyrène (Pyr) et phénanthrène (Phe)). Parmi ces paramètres, le temps de réaction est le facteur le plus important et le pH est le moins significatif.

1.3.1.3.4 *Influence de la concentration des réactifs: H₂O₂ et Fe²⁺*

Les concentrations de H₂O₂ et de Fe²⁺ utilisées sont deux facteurs importants dans le procédé de Fenton. La concentration en H₂O₂ doit être fixée en fonction de la concentration initiale du polluant. La quantité de H₂O₂ fréquemment utilisée correspond au rapport stœchiométrique de la demande chimique en oxygène (Bautista et al., 2008) ou de la demande stœchiométrique en oxydant (DSO) qui représente la quantité théorique d'oxydant nécessaire pour dégrader complètement les molécules des HAP en CO₂ et H₂O (Lemaire et al. 2013a, b). Mais parfois, les critères utilisés pour le choix des doses n'ont pas été expliqués ou bien ils sont établis à partir d'expériences préliminaires (Ranc et al., 2016).

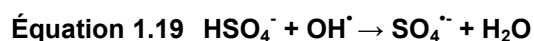
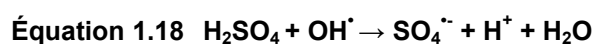
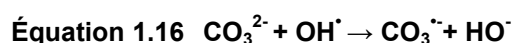
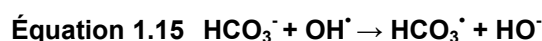
D'autre part, le rapport [H₂O₂]₀ / [Fe²⁺]₀ doit être optimisé. En effet, en présence d'un excès d'ions Fe²⁺ par rapport au H₂O₂, il peut y avoir un arrêt rapide des réactions. De plus, le Fe(III) généré en excès peut s'hydrolyser et former des précipités. Par contre, en présence d'un excès de H₂O₂ par rapport aux ions Fe²⁺, l'oxydation chimique est favorisée en raison de la régénération possible des ions Fe²⁺.

Plusieurs auteurs ont rapporté que la meilleure efficacité du processus a été observée avec un rapport molaire [H₂O₂] / [Fe²⁺] ≈ 10 / 1 (Tang et Huang, 1996; Marti et al., 2003; Kulik et al., 2008). Un excès en H₂O₂ par rapport aux ions Fe²⁺ semble donc nécessaire pour mener à bien l'oxydation des substrats organiques. Toutefois, si l'excès de H₂O₂ devient trop important, celui-ci peut alors devenir un consommateur important de radicaux hydroxyles, tel qu'illustré aux Équations 1.13 et 1.14.



1.3.1.3.5 *Influence des réactions parasites*

En pratique, il faut noter que les radicaux OH^\bullet peuvent être consommés par des ions bicarbonates (HCO_3^- , CO_3^{2-}) (Équations 1.15 et 1.16) présents dans la matrice à traiter, ou avec les anions inorganiques (SO_4^{2-} ou Cl^-) apportés par les solutions utilisées pour acidifier le milieu (Équations 1.17, 1.18 et 1.19). Ces anions inorganiques tels que les sulfates (SO_4^{2-}) ou les chlorures (Cl^-) peuvent influencer significativement les vitesses de réaction de Fenton, et générer des espèces radicalaires moins réactives que les radicaux OH^\bullet (De Laat et al., 2004).



1.3.1.4 **Applications de procédé Fenton pour la dégradation des HAP présents dans des matrices solides**

Les études menées sur les traitements des HAP par le réactif de Fenton montrent que le procédé est capable de dégrader ces molécules en fonction des propriétés physico-chimiques de la matrice (pH, présence de composés organiques ou inorganiques), et de la dose des oxydants utilisée.

Une étude menée par Jonsson et al. (2007) a permis de démontrer, à l'aide d'un outil statistique multivariée, que les sols ayant une teneur élevée en HAP, une faible teneur en matière organique, de faibles pourcentages d'aluminium, de fer, d'oxydes et de chlorures de manganèse sont adaptés pour les traitements de type Fenton, surtout si les sols sont récemment contaminés. Les mêmes auteurs ont constaté que les HAP de faibles poids moléculaires ont été dégradés dans une plus grande mesure que les HAP lourds, fortement hydrophobes, un effet attribué à la sensibilité connue de ces composés aux réactions avec les radicaux OH[•] (Jonsson et al., 2007). L'efficacité d'oxydation chimique des HAP présents dans les sols dépend d'une interaction complexe des facteurs, y compris les propriétés spécifiques des HAP et les caractéristiques du sol. L'utilisation des statistiques multivariées permet d'évaluer un ensemble de données relativement complexes et de tirer des conclusions générales sur les paramètres affectant la dégradation des HAP initialement présents dans les sols. Des expériences ont été effectuées au laboratoire par Flotron et al. (2005) sur des matrices solides (sols, boues et échantillons de sédiments) pour étudier la cinétique d'oxydation et l'adsorption des HAP. L'étude a montré que l'oxydation Fenton des HAP adsorbés sur des échantillons solides peut être réalisée, en utilisant un grand excès de H₂O₂, sans ajustement du pH.

L'efficacité du traitement Fenton dépend des caractéristiques de la matrice telles que la teneur en carbone organique et la disponibilité des HAP (liée à l'âge et au niveau de contamination). De ce fait, l'application de l'oxydation de Fenton pour traiter les HAP adsorbés dans des échantillons solides en utilisant un grand excès de H₂O₂ est envisageable. En outre, la présence d'oxydes de fer dans la matrice peut permettre d'éviter l'addition des ions Fe²⁺ dans le système. Cependant, l'ajout des réactifs doit être optimisé pour éviter la concurrence entre les HAP et la matière organique naturelle pour la consommation des radicaux OH[•] générés, ainsi que la compétition entre les HAP.

Le travail de Ferrarese et al. (2008) a permis d'évaluer l'efficacité de l'oxydation chimique à dégrader les HAP présents dans des sédiments beaucoup plus contaminés (2 800 mg kg⁻¹, dont 1 600 mg kg⁻¹ de HAP légers et environ 1 200 mg kg⁻¹ de HAP lourds). L'objectif principal de cette étude était de savoir si l'oxydant est efficace dans la réduction de la teneur en polluants et d'évaluer les doses optimales des réactifs. L'utilisation du procédé de Fenton modifié (H₂O₂ catalysé par les ions Fe²⁺ et le catéchol comme agent chélatant) a montré une grande performance pour la dégradation des molécules de HAP, avec une élimination supérieure à 95% et une concentration résiduelle en HAP lourds dans les échantillons traités inférieure à

100 mg kg⁻¹. Ces résultats ont été obtenus en utilisant une dose de H₂O₂ de 50 à 100 mmoles pour traiter 30 g d'échantillon de sédiments (Ferrarese et al., 2008). Les résultats indiquent que la dose optimale de l'oxydant doit être soigneusement déterminée dans des conditions propres à chaque cas. En fait, si les conditions d'oxydation ne sont pas assez fortes, les réactifs ne peuvent pas être en mesure d'attaquer les composés les plus réfractaires, tandis que des doses trop élevées d'oxydant peuvent entraîner une diminution de l'efficacité de l'oxydation par la consommation des radicaux formés.

Une autre étude réalisée par De Souza e Silva et al. (2009a) a montré que l'oxydation chimique dépend aussi d'autres paramètres. Pour cela, cinq variables (pH, temps de réaction, concentration en H₂O₂, concentration en ions Fe²⁺ et irradiation UV) ont été choisies pour évaluer leur impact sur le procédé de dégradation des HAP présents dans des sols fortement contaminés. En suivant la méthode des plans d'expériences, le temps de réaction s'est avéré être le facteur le plus important et le plus influent, suivi par la radiation UV, la concentration du catalyseur (Fe²⁺) et la dose de l'oxydant (H₂O₂). Le pH était le paramètre le moins important. Cependant, ces conclusions ne sont valables que pour des sols fraîchement contaminés. Dans le cas de sols présentant une ancienne contamination, l'efficacité du procédé dépend de la teneur en matière organique en raison de la faible disponibilité des HAP (De Souza e Silva et al., 2009a).

Une étude de Lemaire et al. (2013a) sur l'efficacité de l'oxydation chimique par le réactif Fenton des HAP présents dans des sols âgés et dopés par des HAP a montré que des taux de dégradation élevés ont été obtenus pour les sols dopés. Les résultats ont démontré que la disponibilité des HAP a eu une forte influence sur le procédé d'oxydation, ainsi que d'autres paramètres tels que la teneur en carbonates dans les sols anciennement contaminés, qui représente un inconvénient majeur pour les réactions radicalaires (Lemaire et al., 2013a). Par conséquent, la performance d'un procédé d'oxydation chimique est fortement dépendante des caractéristiques des polluants et du sol.

1.3.2 Permanganate

La vitesse de réaction du permanganate est relativement moins importante que celle du peroxyde ou de l'ozone. De même, son pouvoir oxydant est moins élevé. Cependant, son utilisation est plus fréquente pour décontaminer les sols en raison de sa persistance et de sa stabilité qui accroît considérablement son efficacité et son action.

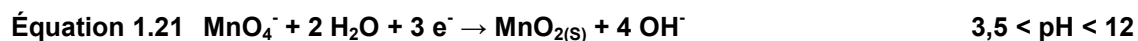
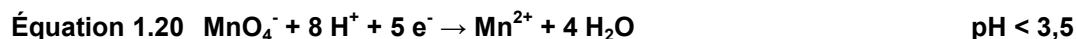
Il existe sous deux formes principales : le KMnO_4 , vendu sous forme de poudre ou de granulés et le NaMnO_4 , vendu sous forme de solution aqueuse à 40% en masse. La seconde forme est la plus coûteuse et sa solubilité dans l'eau est plus élevée que celle du KMnO_4 (900 contre 64 g L^{-1} à 20°C). Par conséquent, les solutions de KMnO_4 doivent être injectées à des concentrations inférieures à 4%, alors que les solutions de NaMnO_4 peuvent avoir une grande flexibilité sur le volume d'injection.

Le permanganate agit seulement par transfert d'électrons. Les deux formes de permanganate sont des oxydants puissants ayant une affinité unique pour oxyder des composés organiques contenant des doubles liaisons carbone-carbone, des fonctions hydroxyles, carbonyles et carboxyles. L'attaque électrophile est favorisée car les liaisons Π ($\text{C}=\text{C}$) sont plus réactives que les liaisons σ ($\text{C}-\text{C}$).

Il permet de dégrader de nombreux polluants, tels que :

- Les composés organiques volatils halogénés insaturés (di-, tri-, perchloréthylène, chlorure de vinyle);
- Les monocycles aromatiques substitués (toluène, éthylbenzène, xylène, phénol);
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

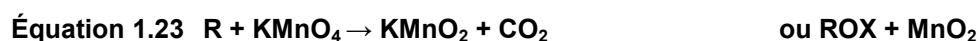
Le permanganate réagit sur toute l'échelle de pH, selon les demi-réactions suivantes (Équations 1.20, 1.21 et 1.22) (Simonnot et Croze, 2012) :



En traitement des sols et des nappes phréatiques, des pH très faibles ou très élevés sont rarement rencontrés dans les conditions environnementales habituelles. La seconde réaction (Équation 1.21) est donc prépondérante.

En général, le KMnO_4 est utilisé de préférence pour traiter les grands volumes alors que le NaMnO_4 est utilisé pour les petites opérations de traitement.

Le KMnO_4 a été utilisé pour le traitement des eaux usées municipales et industrielles pendant près de cinq décennies (ITRC, 2000). L'oxydation des composés organiques par les ions de permanganate se produit comme suit (Équation 1.23) :



ROX représente les composés organiques intermédiaires (De Souza e Silvaa et al., 2009b).

La vitesse de dégradation des polluants peut être influencée par d'autres facteurs tels que la température, le pH, la concentration en permanganate et la teneur en matière organique (ITRC, 2000).

Par ailleurs, étant plus stable que le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, le permanganate est plus facile à manipuler et ne nécessite pas d'équipements spéciaux.

1.3.2.1 Applications de KMnO_4 pour la dégradation des HAP

L'oxydation par le KMnO_4 s'avère efficace pour la dégradation des HAP selon plusieurs travaux. De Souza e Silvaa et al. (2009b) ont étudié l'oxydation des molécules de HAP (Phe et Pyr) présents dans des sols contaminés en présence de KMnO_4 . Les expériences ont été menées sur des sols ayant des concentrations différentes en HAP, se situant entre 700 et 2 100 mg kg^{-1} . En suivant la méthode des plans d'expériences, les auteurs ont démontré que l'augmentation du rapport massique KMnO_4/HAP ou le temps de réaction améliore la dégradation des HAP (De Souza e Silvaa et al., 2009b). Ils ont également trouvé qu'en plus de réduire de façon significative la concentration résiduelle en HAP, le traitement en présence de KMnO_4 présente une meilleure sélectivité envers le Phe comparativement au Pyr à cause de son poids

moléculaire élevé (Pyr était plus récalcitrant à la dégradation que Phe). Ce résultat est en désaccord avec les travaux de Forsey et al. (2010) réalisés sur des eaux contaminées par les HAP et qui ont observé une meilleure dégradation du Pyr. Les auteurs ont expliqué ce résultat par le fait que plus le nombre de noyaux est élevé, plus l'énergie de liaison entre les cycles aromatiques est faible. Par conséquent, l'ouverture de ces cycles est rapide. Ainsi, la vitesse d'oxydation a été très rapide pour le Pyr par rapport au Phe. Cependant, la vitesse de réaction peut être affectée par de nombreux facteurs tels que les interactions stériques, les conditions de réaction et la connectivité des noyaux aromatiques (Forsey et al., 2010).

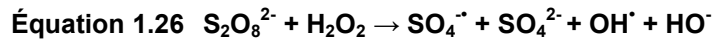
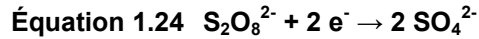
Dans une étude réalisée par Chen et al. (2009), les auteurs ont constaté que le traitement d'oxydation est principalement lié à la répartition de la matière organique et des polluants dans le sol à traiter. Le travail a été effectué sur une terre contaminée artificiellement en laboratoire avec du Nap et du Phe. Après 2 jours, 60 à 80% des HAP ont été dégradés avec des doses élevées (16 à 80 fois la DSO) (Chen et al., 2009). Les taux d'abattement limités sont dus à la forte sorption des HAP et la compétition avec la matière organique disponible dans le milieu. L'oxydation chimique avec le KMnO_4 agit seulement avec la fraction des HAP disponible ou non fixée sur la matière organique. Par conséquent, l'utilisation d'un surfactant pour mettre les composés à traiter en solution pourra être utile pour améliorer l'efficacité du procédé d'oxydation. Un autre travail de Lemaire et al. (2013b) sur la sélection d'un oxydant adapté pour traiter un sol contaminé par les HAP, a mis en évidence l'efficacité de l'utilisation de KMnO_4 en raison de sa longue persistance par rapport aux autres oxydants utilisés (H_2O_2 , percarbonate de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) et au taux de dégradation des HAP. Celui-ci est positivement corrélé à la quantité de KMnO_4 ajouté, au contraire des autres oxydants, en particulier ceux basés sur des mécanismes radicalaires. Son seul inconvénient est la formation de dioxydes de manganèse qui peuvent affecter l'utilisation du sol pour la végétation.

1.3.3 Persulfate

Il existe plusieurs autres types d'oxydants qui ont été testés pour la dégradation des molécules de HAP tels que le persulfate et l'ozone.

Le persulfate est un oxydant puissant capable d'oxyder la plupart des polluants organiques, il est généralement retrouvé sous forme de sodium, de potassium, ou les sels d'ammonium. Il peut agir par transfert d'électrons s'il n'est pas activé (Équation 1.24) ou par voie radicalaire s'il est activé en produisant les radicaux sulfates qui sont des oxydants plus puissants. L'activation de persulfate peut être réalisée par ajout d'ions métalliques comme les ions Fe^{2+}

(Équation 1.25), de H_2O_2 (Équation 1.26) ou par chauffage à une température de l'ordre de 35-45°C ou encore par augmentation du pH au-delà de 10 ou par action des UV.



Les radicaux sulfates ont une persistance dans le sol comprise entre celle du réactif de Fenton et celle du permanganate, ils sont beaucoup plus stables que les radicaux OH^{\cdot} . Cependant, ils peuvent réagir avec plusieurs ions inorganiques tels que les Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Ces anions peuvent être abondants dans les sols et les eaux souterraines, et peuvent concurrencer les contaminants cibles pour le radical sulfate (réactions parasites), ce qui pourrait diminuer l'efficacité du traitement d'oxydation (Tsitonaki et al., 2010).

L'oxydation par persulfate permet de détruire beaucoup de contaminants y compris les solvants chlorés (éthanes et méthanes), le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX), les biphényles polychlorés (BPC) et les HAP (Block et al., 2004). Pour le cas des HAP, peu d'études ont été effectuées avec le persulfate sur des matrices solides telles que les sols (Nadim et al., 2006; Richardson et al., 2011) et les sédiments (Ferrarese et al., 2008; Andretolla et al., 2009).

Les travaux de Nadim et al. (2006) ont montré que le persulfate était capable de traiter complètement une eau contaminée avec du BaP et du Phe après 6 jours de réaction et un très large excès de persulfate (environ 1 800 fois la DSO), alors que dans le cas d'une contamination plus ancienne d'une terre polluée, les mêmes conditions ont permis d'aboutir à des taux d'abattement variant de 75% à 100%.

Une étude menée en batch par Richardson et al. (2011) sur des sols contaminés a montré que les taux d'abattement étaient meilleurs (50%) par rapport à ceux obtenus en colonnes dans les mêmes conditions et qui ne dépassent pas 10%. Ces résultats sont très variables en fonction des propriétés de chaque matrice, du niveau de contamination, de la disponibilité des HAP (liée

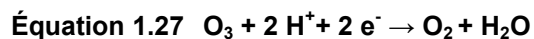
à l'âge de la pollution) et du type de réacteur utilisé. Ce qui met en évidence la nature de contact entre le polluant et l'oxydant.

Outre les rendements d'élimination obtenus avec les tests réalisés en laboratoire, plusieurs facteurs doivent être pris en compte lors de la conception d'une application à l'échelle réelle de cette technologie, tels que le coût et la disponibilité des réactifs, et la capacité de la méthode choisie pour atteindre les niveaux cibles. Ce qui peut limiter l'utilisation de persulfate en raison de son coût élevé par rapport au permanganate et au peroxyde d'hydrogène. En plus de la libération de fortes concentrations de sulfates, qui peuvent excéder les concentrations réglementaires admises.

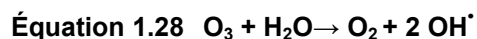
1.3.4 Ozone

L'O₃ est un oxydant gazeux très puissant, son potentiel rédox étant de 2,07 V/ENH (à 25°C). C'est un composé peu soluble dans l'eau. L'oxydation de composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies :

- Une oxydation directe par l'O₃ moléculaire dissous en solution aqueuse, réaction relativement lente (de l'ordre de la minute) (Équation 1.27):



- Une oxydation indirecte par les radicaux OH• générés lors de la décomposition de l'O₃ moléculaire, réaction extrêmement rapide (quelques microsecondes) (Équation 1.28):



Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux OH•, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires. Il est possible aussi de le combiner avec le H₂O₂ ou les UV pour favoriser la formation des radicaux dans le milieu réactionnel.

L'utilisation de l'O₃ pour dégrader les HAP a été étudiée par Masten et Davies (1997). Les résultats de cette étude ont montré que plus de 90% du Pyr et du Phe ont été dégradés après 1 h d'ozonation, alors que les HAP plus hydrophobes (par exemple : le chrysène) réagissaient plus lentement avec seulement 50% de dégradation après 4 h d'exposition à l'O₃. Ce faible taux est dû selon les auteurs à la forte adsorption des HAP hydrophobes à la matière organique du sol, ce qui peut réduire la réactivité des composés (Masten et Davies, 1997)

Cependant, plusieurs facteurs peuvent limiter l'utilisation de l'O₃ comme par exemple sa faible solubilité dans l'eau, sa faible vitesse de transfert de masse, les longues durées d'injection requises par rapport aux autres oxydants et son instabilité, ce qui nécessite sa génération sur le site. Le caractère corrosif et toxique de l'ozone et la volatilisation accrue des polluants volatils qui représentent une menace pour l'homme limitent également son utilisation (Huling et Pivetez, 2006).

1.3.5 Sous-produits formés lors de l'oxydation des HAP

Dans la majorité des études, seule la disparition des composés parents des HAP est évaluée. Cependant, les sous-produits formés ne doivent pas être négligés car ils prennent part au processus de dégradation et peuvent entrer en compétition avec les composés de départ durant les réactions d'oxydation. De plus, ils peuvent être plus toxiques que les composés parents, ce qui est préoccupant lorsque ces sous-produits sont réfractaires à l'oxydation. La nature de ces sous-produits va dépendre d'une part du procédé d'oxydation utilisé et de ses conditions de mise en œuvre, et d'autre part, de la nature et de la composition de la matrice. Plusieurs études ont rapporté qu'il est généralement difficile de parvenir à une minéralisation complète. Le plus souvent elle est partielle, et des sous-produits d'oxydation subsistent dans le milieu. Ces produits intermédiaires comprennent généralement des quinones, des cétones et des aldéhydes (Brown et al., 2003; Flotron et al., 2005; Lundstedt, 2006; Ferrarese et al., 2008).

La plupart des sous-produits de HAP ont des groupes fonctionnels polaires générés suite au clivage des cycles aromatiques, ayant une grande solubilité aqueuse et une plus grande disponibilité pour la biodégradation naturelle que les composés parents (Brown et al., 2008; Kulik et al., 2006). Des études ont montré que le fait que les HAP sont fortement adsorbés dans la matière organique pourrait probablement limiter leur transfert de masse et leur biodisponibilité et, par conséquent, limiter l'effet toxique de ces HAP envers la communauté microbienne naturelle. D'autre part, cet effet est absent pour les HAP non adsorbés et leurs dérivés, qui peuvent avoir un effet toxique plus fort que les composés parents. En conséquence, la

désorption des HAP, sans aboutir à une minéralisation complète, peut même conduire à une augmentation de l'effet toxique pour le biote naturel, plutôt que de le réduire (Ferrarese et Andreottola, 2010).

Dans cette étude, l'identification et l'évaluation de la toxicité des sous-produits dans la matrice réelle (boues d'attrition) n'ont pas été effectuées mais l'identification de quelques sous produits a été faite dans des solutions synthétiques contenant trois molécules de HAP (Phe, Fle et BaP) (voir Chapitre 4).

1.4 Objectifs de recherche et originalité

1.4.1 Problématique de recherche et hypothèses

Différentes techniques ont été développées pour décontaminer les sols pollués par les HAP (Gan et al., 2009). Parmi ces techniques, le lavage chimique ou l'attrition représente une option prometteuse pour concentrer les HAP présents dans le sol contaminé dans un plus petit volume de particules fines (appelées boues d'attrition).

En raison de leurs particularités hydrophobes, les HAP s'adsorbent facilement sur les matières particulaires. Pour faire face à cette problématique, de nombreuses études décrivent l'utilisation de surfactant lors de l'attrition pour mobiliser les composés de HAP, ce qui permet d'atteindre de bons rendements en respectant la législation de référence (Nielsen, 2011; Mouton et al., 2010; Bisone et al., 2013; Taillard, 2010). Cependant, ces procédés d'attrition génèrent des concentrés chargés en polluants organiques, en HAP et en surfactant qui est consommé dans le procédé d'attrition (Castellazzi et al., 2012).

Ces concentrés sont considérés comme des matières potentiellement dangereuses, c.-à-d. qu'ils dépassent les critères limitant l'enfouissement, et représentent donc une problématique au niveau de leur disposition finale.

Dans l'optique de réduire au maximum les concentrations en HAP présents dans les résidus de concentrés, il est nécessaire d'intégrer un procédé visant une destruction optimale de ces composés très toxiques et persistants. Dans ce but, le procédé d'oxydation chimique est intéressant. L'oxydation chimique peut agir par mécanisme radicalaire ou par transfert des électrons.

Le réactif de Fenton conduit à la génération de radicaux libres (OH^\cdot) caractérisés par leur haute réactivité. Cette méthode est capable d'oxyder plusieurs molécules organiques complexes non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables (ex: composés phénoliques ou organochlorés). Parmi les autres oxydants utilisés, le KMnO_4 est aussi attractif en raison de son efficacité sur une large gamme de pH, ainsi que pour sa stabilité.

Notre hypothèse est qu'il est possible d'appliquer un procédé d'oxydation chimique (réactif de Fenton et/ou KMnO_4) pour dégrader efficacement ces polluants organiques toxiques (HAP) présents en de très fortes concentrations dans les boues d'attrition.

1.4.2 Objectifs de recherche

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer et d'optimiser un procédé d'oxydation chimique à l'échelle laboratoire pour dégrader les HAP présents dans les concentrés issus de la décontamination des sols. En d'autres termes, l'oxydation chimique devrait conduire à une destruction très importante de ces composés.

La réalisation de l'objectif principal nécessite l'élaboration d'objectifs spécifiques qui peuvent être définis comme suit:

- Tester et optimiser l'oxydation chimique des HAP présents dans les boues d'attrition ;
- Comparer l'efficacité des oxydants utilisés;
- Appliquer le procédé d'oxydation à des solutions synthétiques contenant une ou plusieurs molécules de HAP pour évaluer la limite de dégradation et l'influence de la présence de surfactant dans la matrice;
- Identifier les sous-produits de dégradation des HAP générés par l'oxydation chimique (en se basant sur les sous-produits déjà identifiés dans la littérature) et proposer des mécanismes réactionnels.

1.4.3 Originalité du projet

Le caractère original de cette étude réside dans sa capacité de dégrader simultanément plusieurs types de HAP, définis comme étant des polluants prioritaires et posant des problèmes environnementaux majeurs et ce, à partir de boues d'attrition fortement contaminées.

En comparaison, les procédés d'oxydation chimique des HAP répertoriés dans la littérature se concentrent le plus souvent sur l'étude de deux ou de trois molécules de HAP ou sur le traitement de matrices pures. Ces procédés n'ont pas été spécifiquement employés pour la dégradation des HAP présents dans des matrices aussi complexes comme les boues d'attrition. En plus, il s'agit de concentrés réels (boues d'attrition) qui contiennent une forte concentration en HAP qui sont fortement adsorbés aux particules du sol en raison de leur caractère réfractaire.

Une étude réalisée par Tran (2009) a démontré que le procédé Fenton est susceptible de dégrader les HAP présents dans une solution synthétique de créosote, en composés moins toxiques. Toutefois, les performances de ce procédé n'ont pas été testées sur des concentrés réels.

Ainsi, la présente étude se distingue des traitements usuels d'oxydation des HAP par sa capacité à suivre simultanément 27 molécules de HAP, dont 11 molécules qui sont présentes en fortes concentrations et qui possèdent 3 à 6 noyaux aromatiques (molécules réfractaires à la dégradation). L'autre aspect singulier de cette pollution est la présence d'autres composés organiques tels que le surfactant qui provient du procédé d'attrition et qui reste fixé dans les boues. Enfin, très peu d'études ont abordé les méthodes de gestion autres que l'enfouissement ou la destruction thermique pour ce type de résidus de concentrés. Le Tableau 1.6 présente une comparaison des principaux travaux réalisés sur l'oxydation chimique des HAP par le procédé Fenton ou par ajout de KMnO_4 au cours de ces dernières années.

Tableau 1.6 Récapitulatif des principaux travaux réalisés sur l'oxydation chimique des HAP par le procédé Fenton ou par l'ajout de $KMnO_4$

Référence	Oxydant	Matrice traitée	Nombre de HAP suivis	Concentration initiale en HAP	Dose d'oxydant	Temps	Taux de dégradation (%)
Lemaire et al. (2013)	Fenton	Sol contaminé agé et dopé	16	800 – 1 100 mg /kg	6 – 9 DSO	2 h	30 – 55
Tran et al. (2009)		Solution synthétique de crésote	16	300 - 400 mg/L	> 100 DSO	1 h	46
Flotron et al. (2005)		Sol, Boue résiduaire, Sédiment	3 (BaP, Fle, BbF)	0,8 mg/kg	75 – 2 100 DSO	24 h	40 – 100
Lemaire et al. (2013)	$KMnO_4$	Sol contaminé agé	16 HAP	1 550 mg /kg	6 – 9 DSO	4 j	70
De souza el al. (2009)		Sol contaminé dopé	2 (Pyr et Phe)	700 – 1 400 mg/kg	0,5 – 2 DSO	12 – 24 h	40 – 100
Chen et al. (2009)		Sol contaminé dopé	2 (Nap et Phe)	20 – 27 mg/kg	16 – 80 DSO	2 j	60 – 80
Brown et al. (2003)		Sol contaminé agé	6 (BaP, Pyr, Phe, Ant, Fle , Chry)	727 mg/kg	4 DSO	30 min	50 – 70

**DSO : Demande Stochiométrique en Oxydant, la DSO représente la quantité théorique d'oxydant nécessaire pour dégrader complètement les molécules de HAP en CO_2 et H_2O .*

1.5 Démarche méthodologique

Ce travail porte sur l'évaluation de l'efficacité du procédé de Fenton et de KMnO_4 à dégrader les molécules de HAP présentes dans les boues d'attrition (concentrés de HAP) issues de la décontamination de sols pollués.

La première partie de cette étude porte sur l'évaluation de l'oxydation chimique des HAP par KMnO_4 . Lors de ces essais, les effets de différents paramètres expérimentaux ont été évalués (concentration, température et temps de rétention) en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. En raison des caractéristiques hydrophobes et réfractaires des HAP, et afin d'augmenter la disponibilité des HAP, des solvants organiques miscibles à l'eau ont été également testés pour réduire les phénomènes d'adsorption.

La deuxième partie de ce projet de recherche consiste à étudier le réactif de Fenton (combinaison des réactifs H_2O_2 et Fe^{2+}) en raison de sa capacité à générer des radicaux hydroxyles, considérés comme étant le deuxième oxydant le plus fort dans la nature après le fluor. Différents paramètres sont également considérés (concentration en oxydant, pourcentage de solides totaux, mode d'ajout des réactifs, etc.) pour avoir une meilleure compréhension de l'effet de ceux-ci lors du traitement des échantillons réels (boues d'attrition). Par la suite, des essais d'oxydation chimique combinés en utilisant successivement le réactif de Fenton et KMnO_4 ont été réalisés. Les meilleures conditions de traitement déterminées lors de l'oxydation par le KMnO_4 et le procédé Fenton ont été appliquées au cours de ces essais. L'objectif de ces essais est de comparer les performances du traitement combinant les deux procédés d'oxydation versus le traitement en présence d'un seul oxydant.

La troisième partie, consiste à travailler avec des solutions synthétiques en présence ou en absence de surfactant pour mettre en évidence l'influence des facteurs inhérents à l'efficacité de la dégradation des HAP par Fenton (nature de la matrice, HAP individuel ou en mélange, présence ou absence de surfactant). Cette partie consiste à examiner l'effet du surfactant sur la réaction des radicaux hydroxyles étant donné qu'il est considéré comme un inhibiteur potentiellement important pour la dégradation des molécules de HAP. Les molécules de Phe, de Fle et de BaP ont été choisies comme composés modèles des HAP en raison de leurs fortes concentrations dans la matrice réelle. L'influence de différents paramètres tels que la concentration en peroxyde d'hydrogène, la température et le temps de réaction a été étudiée. L'étude des paramètres a été suivie par l'identification des sous-produits issus de l'oxydation.

Le schéma de la Figure 1.3 décrit de la méthodologie expérimentale suivie.

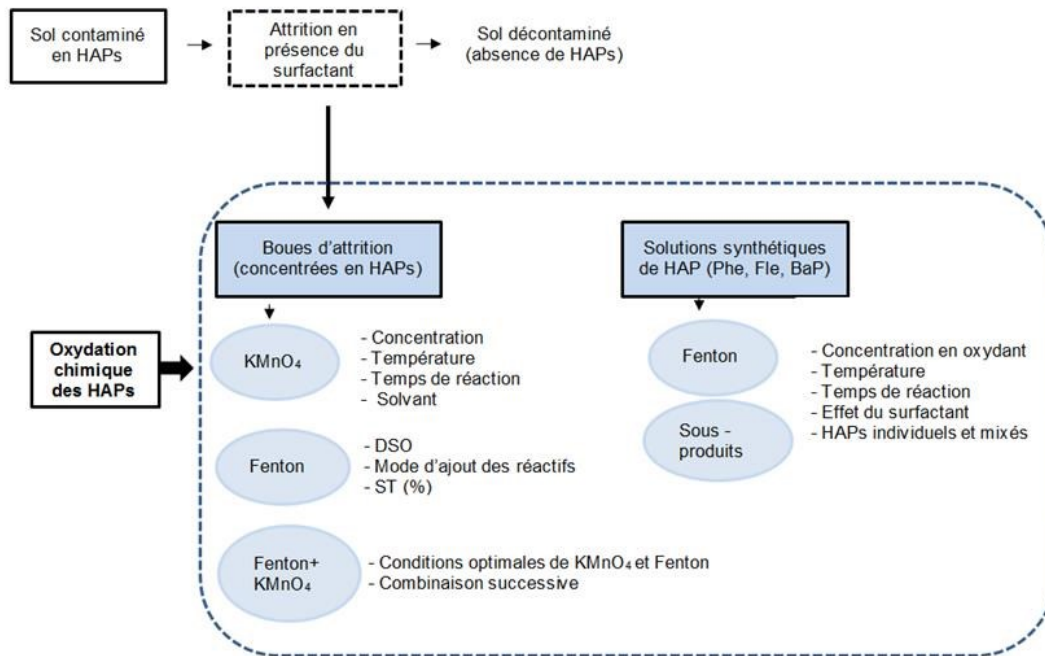


Figure 1-3 Description de la méthode expérimentale

1.5.1 Caractérisation des boues d'attrition

La matrice contaminée étudiée consiste en des boues d'attrition provenant de la décontamination d'un sol pollué de la base de Longue Pointe à Montréal (QC, Canada). Les boues ont été obtenues par le procédé d'attrition avec l'utilisation de surfactant (Chapitres 2 et 3). Les boues humides ont été conservées dans des contenants de 20 L jusqu'à leur utilisation. Aucune donnée concernant l'historique de la contamination des sites étudiés n'a pu être fournie. Avant leur utilisation, les boues d'attrition (humides) ont été séchées à 60°C pendant 24 h. Ensuite, elles ont été désagglomérées au mortier avec un pilon en porcelaine, homogénéisées et conservées à température ambiante. Après cette étape, 90% des particules de boues d'attrition étaient inférieures à 250 µm.

1.5.2 Préparation des échantillons

1.5.2.1 Préparation des échantillons de boues d'attrition

Toutes les expériences ont été réalisées avec l'eau du robinet dans des erlenmeyers de 500 mL en verre contenant la pulpe constituée de la boue d'attrition et de la solution d'oxydation (de 5 à 40% en ST). Les erlenmeyers ont été bouchés et protégés de la lumière par du papier aluminium.

1.5.2.2 Préparation des échantillons de boues d'attrition en présence de solvant

Deux solvants organiques, l'hexane et le méthanol (Fisher, Canada), ont été testés à des concentrations de 5% et 20% (v/v). Pour une concentration en solvant de 5% : 5 mL de solvant et 30 mL d'eau, ont été ajoutés à 30 g de boues sèches, et pour une concentration de 20% : 20 mL de solvant et 15 mL d'eau ont été ajoutés à 30 g de boues sèches. Dans tous les cas, les volumes du solvant et de l'eau ont été ajoutés en fonction de la quantité de liquide nécessaire pour couvrir toutes les particules de sol sec et pour homogénéiser le milieu.

Une suspension homogène (30%, p/v) de boue d'attrition a été obtenue par agitation à 250 tours par minute ($t \text{ min}^{-1}$) pendant 1 h à température ambiante. Ensuite, un volume approprié de KMnO_4 a été ajouté, en utilisant les conditions optimales déterminées et présentées dans la section 1.6.1.

1.5.2.3 Préparation des solutions synthétiques de HAP

Les solutions mères de HAP ($600 - 800 \text{ mg L}^{-1}$) ont été préparées à partir des réactifs de grade analytique (sous forme poudre) dans du méthanol pur (qualité HPLC, Fisher, Canada) pour chaque molécule de HAP (Phe, Fle et BaP). Le méthanol a été choisi en raison de la faible solubilité des HAP dans l'eau. Les solutions obtenues ont été conservées à -4°C . Afin d'avoir une concentration en méthanol de 1% dans chaque solution synthétique, un volume de 1 mL de chaque solution mère de Phe, Fle ou BaP a été prélevé et complété à un volume final de 100 mL avec de l'eau distillée.

1.5.2.4 Préparation des solutions contenant les HAP, le surfactant (CAS) et le quartz (SQ et PSQ)

Dans ce cas, le quartz a été utilisé comme la matrice représentante des concentrés contenant les HAP. Le quartz a été obtenu à partir d'un site minier (pureté de $100,0 \pm 0,2\%$) et ensuite broyé pour obtenir un diamètre similaire à l'échantillon réel ($< 250 \mu\text{m}$). Pour cette série d'essais, un volume exact (1 mL) de la solution mère de Phe, Fle ou BaP a été ajouté à 15 g de quartz et laissé à évaporer au moins un jour sous une hotte (pour permettre l'évaporation du méthanol). Ensuite, un volume de 100 mL d'une solution de CAS (cocamidopropyl hydroxysultaine) à $0,6 \text{ g L}^{-1}$ a été ajouté au quartz contenant un des HAP (Phe, Fle ou BaP) (SQ) ou le mélange des trois HAP (Phe, Fle et BaP) (PSQ), les détails sont présentés au Chapitre 4.

Le surfactant CAS est un dérivé de l'huile de noix de coco. Afin d'évaluer la compétition entre le CAS et les HAP, l'oxydation à l'aide du réactif de Fenton a été examinée sur une solution contenant une concentration en CAS de $0,6 \text{ g L}^{-1}$, préparée avec de l'eau distillée.

1.5.3 Préparation des réactifs

1.5.3.1 Fenton

Le réactif de Fenton contient un mélange de H_2O_2 et d'ions Fe^{2+} . Les solutions mères de Fe^{2+} sont préparées par dissolution de sulfate de fer heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) avec de l'eau distillée, le pH est ajusté à 2 pour éviter l'hydrolyse des Fe^{2+} ou Fe^{3+} qui se produit au-dessus de pH 7 et 3,5, respectivement. Par conséquent, les solutions ont été préparées juste avant le début de chaque série d'essais.

Le H_2O_2 a été prélevé d'une bouteille commerciale ayant une teneur en H_2O_2 de 31,4%.

1.5.3.2 KMnO_4

Les solutions mères de KMnO_4 ont été préparées dans une fiole jaugée par dissolution d'une masse appropriée de KMnO_4 (solubilité de $\text{KMnO}_4 = 64 \text{ g L}^{-1}$) avec de l'eau distillée sous agitation dans un bain marie à une température de 40°C durant 3 heures.

1.5.4 Protocole d'oxydation

1.5.4.1 Oxydation par KMnO_4

Les expériences d'oxydation par KMnO_4 ont été menées dans des flacons de verre opaque de 250 mL qui ont été fermés hermétiquement. La pulpe a été préparée en mélangeant le volume désiré de la solution de KMnO_4 avec une quantité suffisante de boues séchées. Le volume final du mélange était de 100 mL. Le mélange a été agité à 250 t min^{-1} pour obtenir un bon contact entre l'oxydant et les HAP. L'oxydation a été réalisée sans aucun ajustement du pH.

La température (20, 40 et 60°C) a été contrôlée en utilisant un bain-marie et vérifiée à l'aide d'un thermomètre (Cole -Parmer, modèle Ertco Thermo Scientific).

1.5.4.2 Oxydation par Fenton

Toutes les expériences ont été réalisées dans des erlenmeyers de 500 mL, avec un volume final de 200 mL contenant la pulpe.

Le milieu a été acidifié avec de l'acide sulfurique (50%), jusqu'à avoir un pH entre 2 et 3 pour éviter la précipitation des ions ferriques sous forme d'hydroxydes. Après ajustement du pH, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (certifié ACS, Fisher, Canada) a été ajouté en premier, puis la réaction de Fenton a été initiée par l'addition des ions Fe^{2+} à partir d'une solution mère de 1 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Les erlenmeyers ont été fermés à l'aide d'un bouchon afin d'éviter la volatilisation des contaminants.

Le ratio $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ a été fixé à 10/1. Le processus d'agitation (250 t min^{-1}) a été réalisé pendant une durée de 60 min dans un bain-marie sous une température contrôlée à 40°C . Contrairement aux solutions synthétiques, la température était dans la gamme de $20\text{-}60^\circ\text{C}$ et les expériences ont été arrêtées après différents temps de réaction de 15, 30, 60, 180 et 360 min par l'ajout de sulfite de sodium (Na_2SO_3) (Fisher, Canada) pour stopper complètement le processus d'oxydation. Pour les expériences menées avec la matrice réelle (boues d'attrition), les essais ont été arrêtées par filtration à travers un filtre G6 (porosité = $1,5 \mu\text{m}$) et le lavage du solide. Le solide généré a ensuite été séché à 60°C avant l'extraction des HAP résiduels.

1.5.5 Méthodes analytiques

1.5.5.1 Mesures des paramètres opératoires

Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (Fisher Acumet, modèle 915) équipé d'une électrode Cole-Palmer à double jonction avec une cellule de référence Ag/AgCl. Les mesures de POR ont été vérifiées avec une électrode à bande de platine.

La distribution de la taille des particules a été mesurée en utilisant un analyseur de taille de particule au laser (Laser Scattering Particle LA- 950V2, Japon).

La mesure du carbone organique total (COT) a été effectuée grâce à un appareil TOC-5000A Shimadzu (Corporation Shimadzu, Japon) selon la méthode NPOC (Non-purgeable organic carbon).

Les caractéristiques physiques et chimiques de l'échantillon ont été effectuées par le laboratoire Agri -Direct (Qc, Canada) accrédité par le MDDELCC du Québec.

1.5.5.2 Mesure des HAP

La méthode suivie pour l'analyse des HAP est celle du Centre d'expertise en Analyse Environnemental du Québec (CEAEQ, 2016).

Après l'étape d'extraction solide/liquide (pour les matrices solides) ou liquide/liquide (pour les matrices liquides), les concentrations en HAP ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à une technique de séparation par chromatographie en phase gazeuse GC-MS (Perkin Elmer, modèle Clarus 500) équipé d'une colonne de type DB-50 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). La température de la colonne a été programmée comme suit : la température initiale est maintenue à 80°C durant 1 minute, puis augmentée à 220 °C à une vitesse de 15°C min⁻¹, puis augmentée à 310°C à une vitesse de 8°C min⁻¹ (maintenue à cette température pendant 6 minutes), et enfin augmentée à une température de 330°C à une vitesse de 10°C min⁻¹ (température maintenue à 330°C pendant 10 minutes). Par conséquent, le temps total d'analyse d'un échantillon est de 39,6 min. La température d'injection est maintenue à 250°C. Le volume d'injection est de 1 µL.

1.5.5.2.1 *Extraction sur phase solide*

Les HAP dosés dans les boues d'attrition ont été déterminés avant et après traitement par extraction solide/liquide dans un bain à ultrasons. Un échantillon solide de 5 g du sol sec a été mis en contact avec 25 mL de dichlorométhane pendant 30 min. Durant l'extraction solide/liquide, deux étalons de recouvrement (pyrène-D10 et chrysène-D12) ont été introduits afin d'évaluer l'efficacité de l'extraction. Les extraits, ainsi recueillis, ont été purifiés en utilisant de la silice avant d'être transférés dans des flacons hermétiquement fermés et stockés à une température de -4°C à l'abri de la lumière jusqu'à l'analyse.

1.5.5.2.2 *Extraction sur des liquides*

Les concentrations résiduelles en HAP présents dans les solutions liquides après oxydation ont été déterminées par extraction liquide/liquide. Les HAP ont été extraits deux fois de la solution aqueuse d'un volume total d'environ 100 mL à l'aide de 30 mL de dichlorométhane. Deux étalons de recouvrement pyrène-D10 et le benzo[a]pyrène-D12 ont également été introduits afin d'évaluer le rendement de chaque extraction.

L'échantillon a ensuite été transféré dans un filtre contenant du Na₂SO₄ anhydre (Fisher, Canada) pour éliminer l'eau. Par la suite, des extraits (environ 60 mL) ont été réduits à 10 mL en utilisant un évaporateur rotatif (Buchi Rotavapor - R, Rico Instrument Co.) à 30°C et l'échantillon obtenu a été conservé jusqu'à analyse à -4°C à l'abri de la lumière.

1.5.5.2.3 *Étude des sous-produits d'oxydation*

Les sous-produits générés lors de l'oxydation chimique ont été identifiés dans les essais effectués avec un seul HAP mis en solution dans le méthanol. Les sous-produits ont été déterminés à l'aide de l'appareil GC-MS et de la bande des données fournie par NIST (National Institute of Standards and Technology).

1.6 Résultats et discussion

Dans un premier temps, la caractérisation des boues d'attrition a été effectuée pour obtenir les caractéristiques de la matrice telles que la distribution granulométrique, la matière organique et les concentrations des différents HAP suivis (voir Chapitres 2 et 3). Les concentrations totales en HAP (27 molécules) présents dans les deux lots de boues utilisés au cours de ces travaux sont de 2 975 et de 3 090 mg kg⁻¹, respectivement (résultats présentés dans les Chapitres 2 et 3).

Parmi les 27 HAP analysés, les concentrations de 11 molécules de HAP ayant de 3 à 6 cycles aromatiques (Fle, Pyr, Phe, Chry, BaA, BbF, BaP, Ind(1,2,3cd)P, B(g,h,i)P, Dib(a,l)P et Dib(a,i)P) s'avèrent très élevées par rapport au niveau autorisé pour l'enfouissement, ce qui représente un risque pour l'environnement. Tandis que les 16 autres HAP présents ont des concentrations relativement faibles. Le Tableau 1.7 représente les propriétés physico-chimiques des boues d'attrition. La Figure 1.4 indique la distribution des pourcentages des 27 molécules de HAP analysées et présentes dans les boues d'attrition avant traitement. Les pourcentages représentent la moyenne des lots de boues d'attrition traités au cours de ce projet. Les 11 molécules de HAP suivies (Fle, Pyr, Phe, Chry, BaA, BbF, BaP, Ind(1,2,3cd)P, B(g,h,i)P, Dib(a,l)P et Dib(a,i)P) présentent des teneurs élevées qui varient entre 2 et 18% de la concentration totale des 27 molécules de HAP. Le Fle présente le pourcentage le plus élevé avec 18% suivi par le Pyr et le Phe avec 12% chacun. La teneur de la somme des 16 HAP restants ne dépasse pas 16%.

Tableau 1.7 Propriétés physico-chimiques des boues d'attrition

Paramètres	Valeur	Méthode d'analyse
pH	7,50	pH-mètre
Matière organique (%)	5,20	Matière organique (perte de feu)
Carbone (%)	12,3	Analyse CHNS-leco
Hydrogène (%)	0,60	Analyse CHNS-leco
Azote (%)	0,22	Analyse CHNS-leco
Soufre (%)	0,13	Analyse CHNS-leco
Aluminium (Al) (ppm)	694	Balayage de métaux (ICP-AES)
Capacité d'échange cationique (CEC) (méq/100 g)	60,7	Balayage de métaux (ICP-AES)

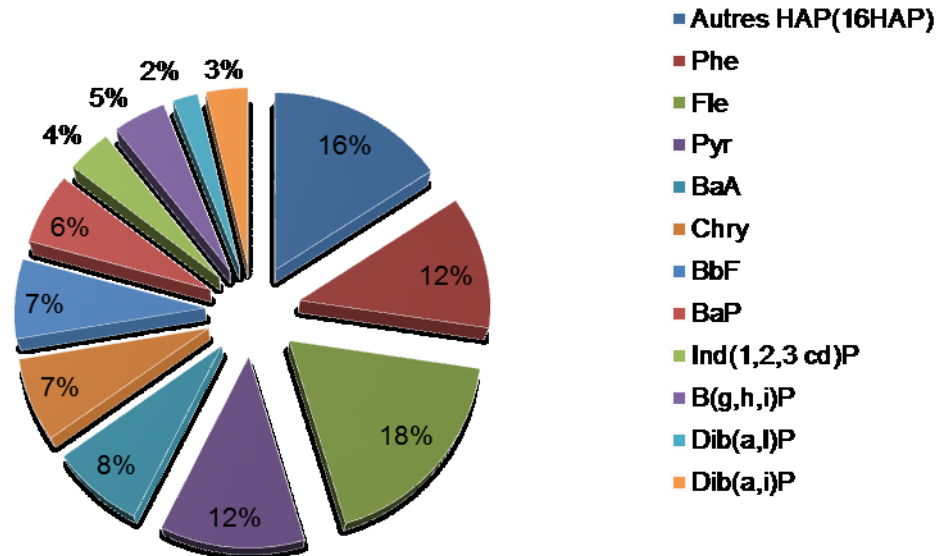


Figure 1-4 Distribution des concentrations pour les 27 HAP présents dans les boues d'attrition

1.6.1 Oxydation des molécules de HAP présentes dans les boues d'attrition par le permanganate de potassium: application de la méthodologie des plans d'expériences

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'effet de différents oxydants sur la dégradation des HAP pour atteindre le taux de dégradation optimal. Le KMnO_4 a été sélectionné en premier en raison de son effet oxydant et de sa stabilité par rapport aux autres oxydants. Les essais menés pour optimiser les différents paramètres influençant l'efficacité du KMnO_4 à dégrader les HAP présents dans les boues d'attrition sont discutés en détails dans le Chapitre 2.

La première partie consiste à effectuer des essais préliminaires pour déterminer le pourcentage des solides totaux (% ST) à privilégier. Pour ce faire, une concentration en KMnO_4 de 0,2 M déterminée par le calcul de la demande stœchiométrique en oxydant (DSO), et un temps de réaction de 3 h à température ambiante ($T = 20^\circ\text{C}$) ont été appliqués. Différents ratios solide/liquide (S/L) ont été testés (5%, 10%, 20% et 30%). Les résultats obtenus montrent que le taux de dégradation des 27 HAP analysés augmente avec l'augmentation du ratio S/L et le

ratio S/L de 30% a été choisi car il permet d'atteindre le meilleur taux de dégradation (voir Chapitre 2).

La seconde partie consiste à déterminer les conditions optimales pour la dégradation des 27 molécules de HAP (total 27 HAP) et pour la dégradation des 11 molécules de HAP individuelles (Phe, Fle, Pyr, BaA, Chry, BbF, BaP, Ind(1,2,3cd)P, B(g,h,i)P, Dib(a,l)P et Dib(a,i)P) en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

Ces 11 HAP possèdent de 3 à 6 noyaux aromatiques et sont présents dans les boues d'attrition en de fortes concentrations. Certains d'entre eux sont reconnus pour leurs effets cancérigènes. Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, ces composés ne sont pas biodégradables. L'utilisation de l'oxydation par KMnO_4 devrait permettre de dégrader les grosses molécules de HAP (non biodégradables) en petites molécules non toxiques ou moins toxiques et plus facilement biodégradables.

L'objectif de cette partie a été d'établir un plan d'expériences en surface de réponses permettant de modéliser les performances du procédé d'oxydation. Les paramètres étudiés sont la concentration en KMnO_4 , la température et le temps de réaction. Le domaine expérimental décrivant les valeurs minimales et maximales des différents paramètres étudiés est présenté au Tableau 1.8.

Tableau 1.8 Valeurs minimales et maximales des paramètres opératoires pour l'optimisation de la dégradation des HAP présents dans les boues d'attrition

Facteur	Unité	Domaine expérimental		
		Valeur minimale	Valeur Maximale	Valeur moyenne
		(-1)	(+1)	(0)
A: Température	°C	20,0	60,0	40,0
B: $[\text{KMnO}_4]$	M	0,10	0,40	0,25
C: Temps de réaction	heures	1,00	7,00	4,00

Le traitement des 12 réponses (27 HAP, Phe, Fle, Pyr, BaA, Chry, BbF, BaP, Ind(1,2,3cd)P, B(g,h,i)P, Dib(a,l)P et Dib(a,i)P) par le logiciel Design Expert 8.1 montre que des modèles significatifs ont pu être établis pour seulement 4 réponses: 27 HAP, Phe, BaA et BaP.

Les résultats de la méthodologie en surface de réponses obtenus montrent que la dégradation de 27 HAP, du Phe, du BaA est principalement influencée par la température, alors que la dégradation du BaP est positivement affectée par le temps de réaction. Dans les conditions optimales définies comme suit $[KMnO_4] = 0,4 \text{ M}$ pour une durée de 5,5 h et une température de 60°C, les taux de dégradation obtenus sont de 42,9%, 40,8%, 41,0% et 46,0% pour le total des 27 HAP, le Phe, le BaA et le BaP, respectivement (Chapitre 2). Une fois que les conditions optimales ont été définies, une validation expérimentale a été réalisée en triplicata. La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux prédits est présentée au Tableau 1.9.

Tableau 1.9 Comparaison entre le pourcentage de dégradation prédit et celui obtenu expérimentalement

	HAP totaux	Phe	BaA	BaP
Pourcentage prédit de la dégradation (%)	47,3	45,4	51,2	43,6
Pourcentage expérimental de la dégradation (%)	42,9 ± 5,3	40,8 ± 6,0	41,0 ± 6,5	46,0 ± 4,6
Erreur (%)	9,30	10,1	19,9	5,5

Il semble que l'efficacité du procédé ait été légèrement surestimée par les équations mathématiques pour les quatre réponses (27 HAP, Phe, BaA et BaP) (Chapitre 2). Les variations obtenues peuvent être dues à l'hétérogénéité et à la complexité de la matrice. Cependant, ces variations sont aussi proches ou similaires des coefficients de variation (CV %) obtenus par les modèles mathématiques, ce qui permet de valider les conditions optimales excepté pour le BaA pour lequel une erreur de 19,9% a été observée.

1.6.2 Optimisation de la mise en solution des HAP dans les boues d'attrition en présence d'un solvant organique

L'optimisation des paramètres opératoires a démontré que la dégradation du total des 27 HAP est de 42,9 ± 5,3%. Afin d'augmenter la disponibilité des HAP dans la solution, une étape de la mise en solution en présence de solvant organique a été ajoutée. Différents solvants (méthanol, hexane) ont été appliqués à différentes concentrations (5% et 10%). En présence d'hexane (5%), les rendements de dégradation ont augmenté de 41 à 59% pour le Phe, de 38 à 50% pour le Fle, de 39 à 55% pour le Pyr, de 41 à 50% pour le BaA, de 36 à 40% pour le Chry et de 51 à 71% pour le Dib(a,i)P. En revanche, les rendements de dégradation du BaP, de

l'Ind(1,2,3cd)P, du B(g,h,i)P et du Dib(a,l)P ont diminué de 46 à 44%, de 35 à 32%, de 41 à 32% et de 60 à 52%, respectivement. Ces résultats montrent que l'ajout de solvant a légèrement augmenté la disponibilité de certains HAP et donc leur dégradation. Cependant, une partie du méthanol ou de l'hexane pourrait entrer en compétition avec les HAP et réagir avec le KMnO_4 . Par conséquent, l'utilisation des solvants organiques n'est pas appropriée. Ces résultats sont présentés en détails au Tableau 2.9 du Chapitre 2.

1.6.3 Oxydation des HAP dans des boues d'attrition par l'utilisation du procédé

Fenton

La seconde partie de cette étude consiste à évaluer et à optimiser les différents paramètres inhérents à la dégradation des HAP par le procédé Fenton selon la méthode conventionnelle à variable simple dans laquelle un paramètre varie pendant que les autres paramètres sont gardés constants. Afin de s'affranchir de l'influence de ces paramètres sur l'efficacité du procédé de Fenton, les essais ont été réalisés en triplicata sur l'ensemble des échantillons de boues d'attrition. Les détails des résultats sont discutés au Chapitre 3.

Ces expérimentations ont permis de nous concentrer sur l'impact de diverses conditions telles que la dose des réactifs en fonction de la DSO, la manière d'ajout des réactifs et les solides totaux sur la performance du procédé Fenton.

L'efficacité d'oxydation a été évaluée en mesurant les concentrations résiduelles des 27 HAP, dont la concentration totale initiale était de $3\,090\text{ mg kg}^{-1}$ de HAP. Parmi les 27 HAP analysés, 11 HAP constitués de 3 à 6 noyaux aromatiques avaient des concentrations fortement élevées.

La quantité d'oxydant requise pour dégrader ces molécules de HAP est fondée sur le calcul de DSO qui correspond à la demande théorique en oxydant nécessaire pour dégrader complètement les molécules de HAP en CO_2 et H_2O . Dans cette étude, la DSO est considérée comme une unité de mesure ($1 \times \text{DSO} = 16\text{ g H}_2\text{O}_2$ pour oxyder 1 kg de boue d'attrition sèche).

Les résultats ont montré que l'application des différentes doses d'oxydant (0,75 – 3,5 – 7,5 et 15 fois la DSO) réduit les concentrations en HAP. La meilleure élimination a été observée avec l'ajout de 15 x DSO (réduction des HAP de 41%). Toutefois, en passant de 7,5 x DSO à 15 x DSO, une augmentation de seulement 5% du taux de dégradation a été observée. Par conséquent, la dose d'oxydant a été fixée à une limite de 7,5 x DSO pour éviter les effets de piégeage des radicaux, réduire les coûts élevés de traitement et favoriser la faisabilité technico-économique du procédé. L'efficacité de l'oxydation des HAP dépend également de la

distribution des OH[•] et leur contact avec les composés de HAP et pas seulement des quantités importantes des réactifs ajoutés.

Les résultats montrent que pour un débit volumique plus faible (de 0,2 à 1 mL min⁻¹) des réactifs (H₂O₂ et Fe²⁺), l'efficacité de Fenton sur l'oxydation des HAP est réduite au minimum et varie entre 27% et 39%. Ces taux de dégradation peuvent atteindre 52, 54 et 59% après avoir ajouté les mêmes quantités mais distribuées en deux fois, trois ou cinq fois, respectivement. Ceci peut être expliqué par le fait que l'addition des réactifs en une seule fois ou à faible débit accélérerait la consommation des radicaux sans atteindre les molécules cibles, en raison du court temps de contact entre les HAP et les radicaux libres. Les résultats ont montré que les conditions suivantes: ST = 30%, 7,5 x DSO, R ([H₂O₂] / [Fe²⁺]) = 10/1, ajouté en cinq sous-doses sur 60 min sont optimales et permettent d'atteindre 43% de dégradation pour les 27 molécules de HAP en utilisant l'oxydation Fenton. L'addition progressive du réactif de Fenton a donné de meilleurs résultats comparativement à l'addition des réactifs en une seule fois. Cela a mis en évidence l'importance que la réaction ne soit pas rapide et violente afin que l'oxydant persiste plus longtemps pour entrer en contact avec les molécules de HAP. La persistance de l'oxydant semble être un facteur important en plus de son pouvoir oxydant pour favoriser la dégradation des HAP présents dans les boues d'attrition. Cette caractéristique a permis au KMnO₄ d'atteindre un pourcentage d'abattement similaire pour les 27 molécules de HAP (43%) malgré son pouvoir oxydant inférieur à celui du radical hydroxyle en raison de sa forte stabilité et de sa longue persistance.

1.6.4 Oxydation des HAP dans des boues d'attrition par le couplage entre Fenton et KMnO₄

Suite aux conditions optimisées lors de l'oxydation du total des 27 HAP par Fenton et KMnO₄ déterminées dans les sections 1.6.1 et 1.6.3, la combinaison subséquente de Fenton et de KMnO₄ (ou de KMnO₄ suivi de Fenton) a également été testée. Le traitement successif par l'oxydation de Fenton suivie d'une oxydation par KMnO₄ (ou de KMnO₄ suivi par Fenton) a permis d'obtenir un taux de dégradation de 71% pour les 27 molécules de HAP. En comparaison, l'application de Fenton ou de KMnO₄ seul a permis d'enregistrer un taux de dégradation de seulement 43% (27 HAP). Cela pourrait être expliqué par le fait qu'au cours de la première oxydation (soit par Fenton ou KMnO₄), les HAP disponibles sont oxydés, et les HAP adsorbés qui sont moins accessibles à la première oxydation seraient libérés en raison de l'effet

de l'oxydation. Par conséquent, l'application d'une deuxième oxydation (KMnO_4 ou Fenton) permet d'améliorer le taux de dégradation des HAP présents dans les boues d'attrition.

1.6.5 Dégradation chimique des HAP dans des solutions synthétiques

Ces essais ont consisté à évaluer le potentiel de dégradation des HAP par le réactif de Fenton en présence et en absence de matière organique. Les essais ont été réalisés dans des solutions synthétiques contenant des molécules de HAP (Phe, Fle et BaP) solubilisées préalablement dans le méthanol. L'efficacité d'oxydation des HAP dans les solutions synthétiques et les mécanismes réactionnels proposés sont détaillés au Chapitre 4.

Les concentrations initiales en HAP dans les solutions finales se situent entre 6 et 8 mg L^{-1} . Ces essais visent à mettre en évidence l'effet du surfactant (CAS) sur la cinétique de dégradation des HAP par l'oxydation Fenton. À savoir que le CAS est la principale source de la matière organique qui pourrait nuire à la dégradation des HAP présents dans la matrice réelle, suite à sa concentration dans les boues d'attrition. Selon les principaux résultats de Castellazzi et al. (2012), le surfactant est consommé dans le procédé d'attrition et la probabilité de son adsorption sur les particules de sol est très forte, puisqu'il est quasi-absent dans les eaux d'attrition recirculées.

Dans le but de savoir si la combinaison des HAP avec le surfactant ou avec d'autres molécules de HAP dans différentes matrices peut influencer la performance de l'oxydation de Fenton en termes de taux de dégradation, différentes solutions synthétiques ont été testées (méthanol, surfactant et quartz). Ces solutions contenaient soit un seul HAP soit les trois HAP ensemble, en présence ou en absence de quartz et de surfactant. Ce dernier est considéré comme étant un consommateur des radicaux OH^\bullet et un inhibiteur important pour la dégradation des HAP. Dans ce cas, le quartz a été utilisé comme matrice représentative des concentrés (boues d'attrition) qui contiennent les HAP.

Lors de ces essais, différentes concentrations en H_2O_2 variant entre 5 et 15 g L^{-1} ont été testées pour un ratio molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ de 10/1 et un pH de 2,5. Les réactions ont été menées à diverses températures (20, 40 et 60°C) et arrêtées après des temps de réaction de 30, 60 et 180 min. Les concentrations en HAP ont été mesurées avant et après traitement.

Pour démontrer l'effet de la compétition entre les trois molécules de HAP et le CAS présent dans les solutions avec le quartz (support), des essais ont été menés dans les mêmes conditions afin de comparer le taux de dégradation de chacune des trois HAP présents dans le même mélange. La Figure 1.5 montre la performance de dégradation des trois HAP (Phe, Fle et

BaP) initialement présents dans une solution de CAS en présence de quartz (PSQ). Le réactif de Fenton s'est avéré être plus efficace pour la dégradation de Fle (4 noyaux aromatiques) contrairement au BaP, qui était plus récalcitrant (5 noyaux aromatiques). En outre, les résultats ont montré que la dégradation du Phe (3 cycles) présente des performances intermédiaires. Ces observations peuvent être expliquées par la non-spécificité des radicaux OH^\bullet qui sont distribués de manière aléatoire dans la solution. Les résultats montrent que les HAP libres dans la solution sont plus accessibles que les molécules adsorbées sur les particules de quartz et que la proximité entre les radicaux OH^\bullet et les HAP est importante pour atteindre une dégradation efficace.

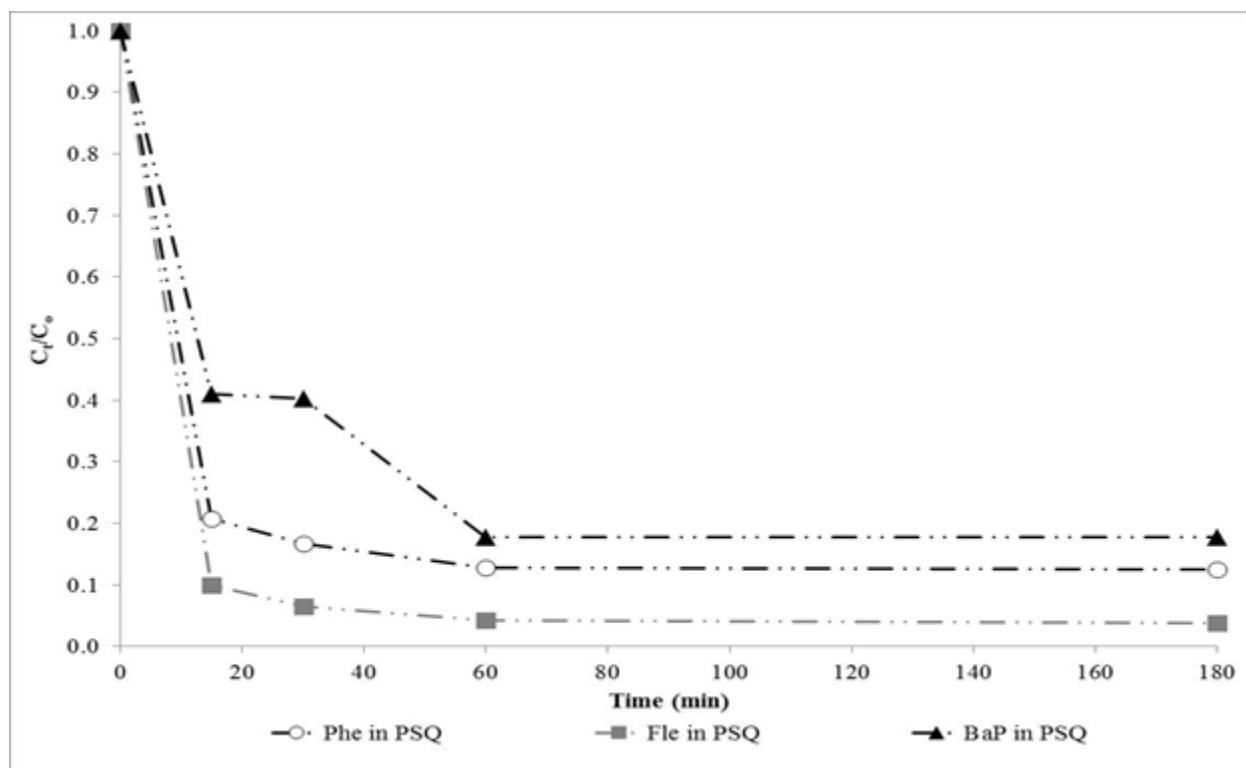
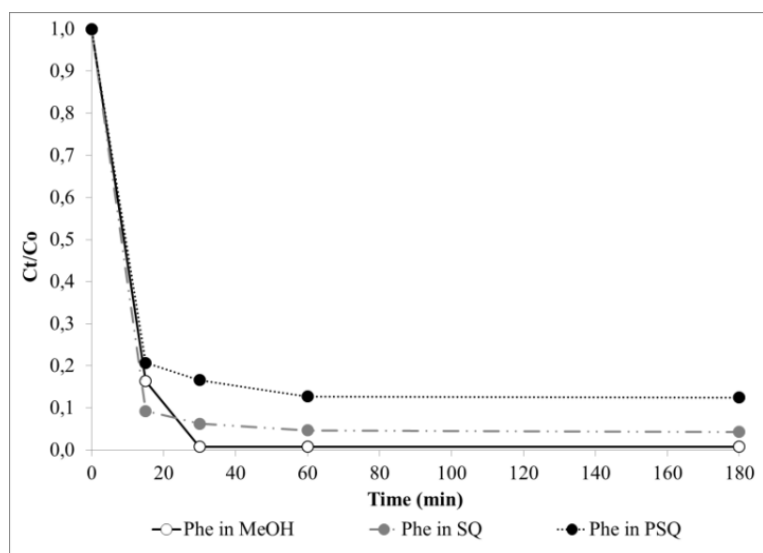


Figure 1-5 Effet de l'oxydation par Fenton sur la dégradation de Phe, Fle et BaP dans PSQ ($\text{H}_2\text{O}_2 = 15 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$, $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10/1$, $[\text{Phe}]_i = 7,23 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fle}]_i = 7,63 \text{ mg L}^{-1}$ et $[\text{BaP}]_i = 7,30 \text{ mg L}^{-1}$) (Chapitre 4)

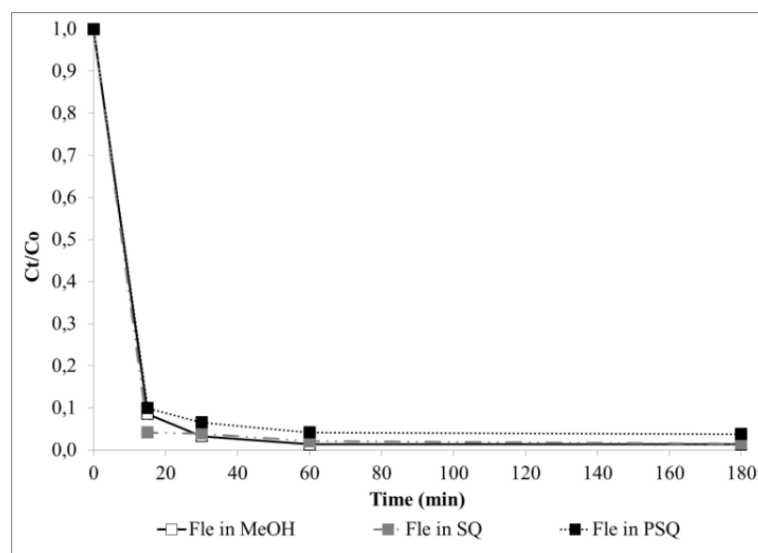
La Figure 1.6 compare la dégradation par oxydation Fenton du Phe, du Fle et du BaP présent(s) dans différentes solutions MS (une molécule de HAP individuelle solubilisé dans une solution de méthanol); SQ (une molécule de HAP individuelle dans une solution de CAS et de quartz) et le PSQ (trois molécules de HAP mélangées dans une solution de CAS et de quartz).

Le Phe, le Fle et leBaP ont été efficacement dégradés pour les solutions aqueuses où les HAP se présentent individuellement (MS), c'est-à-dire, en absence de compétition des radicaux hydroxyles avec le surfactant ou l'effet de l'adsorption des HAP sur les particules de quartz (SQ et PSQ).

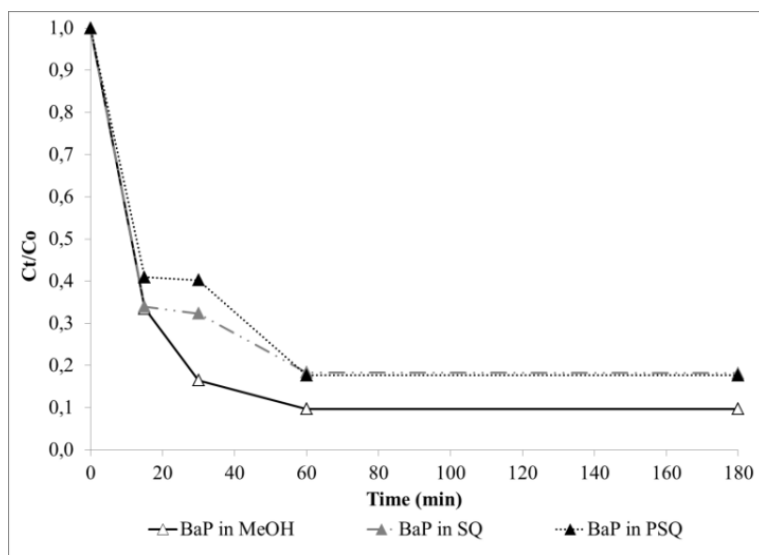
Les conditions optimales de dégradation des HAP ont été établies avec une concentration en H_2O_2 de 15 g L^{-1} , un ratio molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ de 10/1 et une température de 60°C . Ces conditions permettent d'obtenir des taux d'abattement allant jusqu'à 99% pour le Phe et le Fle et de 90% pour le BaP. Selon nos résultats, la présence de surfactant ou de méthanol en de faibles concentrations, ainsi que l'ajout de quartz, n'ont eu qu'un faible effet négatif sur la dégradation des HAP et particulièrement dans le cas du fluoranthène (Fle) (Figure 1.6 b). Une forte dégradation des trois HAP (Phe, Fle et BaP) présents dans les différentes solutions (MS, SQ et PSQ) a été observée et ce, malgré la différence entre leurs structures moléculaires. Ces résultats peuvent être expliqués par la température élevée et la présence d'un large excès de H_2O_2 (15 g L^{-1}) par rapport aux concentrations initiales en HAP.



a.



b.



c.

Figure 1-6 Dégradation de Phe (a), Fle (b) et BaP (c) dans différentes solutions (MeOH, SQ et PSQ) ($[H_2O_2] = 15 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10/1$, $T = 60^\circ\text{C}$, $[Phe]_i = 7,23 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fle]_i = 7,63 \text{ mg L}^{-1}$ et $[BaP]_i = 7,30 \text{ mg L}^{-1}$)

Une recherche de sous-produits de dégradation générés lors de l'oxydation chimique des HAP a été réalisée à l'aide de l'appareil GC-MS et de la base de données fournie par le NIST (National Institute of Standards and Technology). Les sous-produits, identifiés dans les solutions synthétiques de HAP solubilisé dans le méthanol (MS) après 30 min d'oxydation, montrent que les principaux produits de la réaction d'oxydation par le réactif de Fenton du Phe, du Fle et du BaP sont l'acide phtalique, l'anhydride phtalique et l'acide benzoïque. Ces substances sont moins toxiques que les composés parents et aucune donnée concernant leur effet cancérigène ou mutagène n'a été mentionnée (voir Tableau 1.10) (CNESST, 2016; ATSDR, 2016).

Tableau 1.10 Propriétés toxicologiques de l'anhydride phtalique, de l'acide phtalique et de l'acide benzoïque (CNESST, 2016; ATSDR, 2016)

	Propriétés physiques	Modes d'exposition	Symptômes
Anhydride phtalique	État physique : Solide Masse moléculaire : 148 g mol ⁻¹ Densité : 1,5 g mL ⁻¹ à 20 °C Solubilité dans l'eau : 6,2 g L ⁻¹ à 20°C Densité de vapeur (air = 1) : 5,11 Point de fusion : 131°C Point d'ébullition : 284°C	Inhalation, ingestion, contact avec la peau et/ou les yeux	<ul style="list-style-type: none"> - Irritation des yeux, de la peau, du système respiratoire supérieur; Conjonctivite; Saignement d'ulcère nasal; Bronchite, Asthme bronchique; Dermatite; Chez l'animal: lésions rénales et du foie - Effets mutagènes et cancérogènes (non indiqué)
Acide phtalique	État physique : Solide Masse moléculaire : 166 g mol ⁻¹ Densité : 1,6 g mL ⁻¹ à 20 °C Solubilité dans l'eau : 5,74 g L ⁻¹ à 20°C Densité de vapeur (air = 1) : 5,73 Point de fusion : Sans objet Point d'ébullition : Sans objet Tension de vapeur : Négligeable	Inhalation, ingestion, contact avec la peau et/ou les yeux	<ul style="list-style-type: none"> - Effets des expositions de courte durée : La substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires - Peut être nocif en cas d'ingestion - Effets mutagènes et cancérogènes (non indiqué)
Acide benzoïque	État physique : Solide Masse moléculaire : 122g mol ⁻¹ Densité : 1,3 g mL ⁻¹ à 20 °C Solubilité dans l'eau : 2,9 g L ⁻¹ à 20 °C Densité de vapeur (air = 1) : 4,21 Point de fusion : 122°C Point d'ébullition : 249°C Tension de vapeur : Négligeable	Inhalation, ingestion, contact avec la peau et/ou les yeux	<ul style="list-style-type: none"> - Effets des expositions de courte durée : La substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires - Peut causer une éruption non allergique en contact - Effets mutagènes et cancérogènes (non indiqué)

1.7 Conclusions et recommandations

Ce travail a permis d'évaluer l'efficacité de l'oxydation chimique pour la réhabilitation des boues d'attrition fortement contaminées par des HAP et considérées comme déchets ultimes, qui sont souvent enfouis ou détruits par incinération à des coûts très élevés.

Deux oxydants ont été testés, le KMnO_4 et le réactif de Fenton. L'utilisation de KMnO_4 a permis d'atteindre des taux de dégradation de 42,9%, 40,8%, 41,0% et 46,0% pour le total des 27 HAP, le Phe, le BaA et le BaP, respectivement et ce, dans les conditions optimales définies à l'aide du plan d'expériences ($[\text{KMnO}_4] = 0,4 \text{ M}$ pour une durée de 5,5 h et une température de 60°C). Ces performances pourraient être dues à la persistance de cet oxydant et sa réaction dans toute l'échelle de pH contrairement aux autres oxydants qui ont un domaine de pH précis. L'optimisation des différents paramètres (concentration de KMnO_4 , température et temps de réaction) ont mis en évidence le fait que la température a une influence plus importante sur la dégradation totale des 27 HAP, du Phe et du BaA, alors que la dégradation du BaP est principalement influencée par le temps de réaction. Nos résultats sur l'application du KMnO_4 à des suspensions de boues d'attrition montrent aussi que la désorption des HAP de la boue n'est pas nécessaire et l'ajout d'un solvant (méthanol ou hexane) ne permet pas une amélioration satisfaisante de la dégradation des HAP contenus dans les boues en raison de la consommation de l'oxydant par le solvant.

Malgré le pouvoir oxydant élevé du réactif de Fenton, un taux de dégradation similaire à celui obtenu pour KMnO_4 a été observé avec près de 43% de dégradation pour les 27 molécules de HAP pour une dose de 7,5 fois DSO, $R([\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]) = 10/1$, ajouté en cinq sous-doses sur 60 min et des ST fixés à 30%. Cela peut être expliqué par la réaction rapide des OH^\bullet et à la faible disponibilité des HAP. En outre, la matrice en elle-même peut participer aux réactions susceptibles de se produire dans le milieu. Le rôle de la matière organique de la matrice est encore incertain, celle-ci pouvant à la fois retenir les polluants, initier la formation de radicaux (en présence des oxydes de fer) ou piéger les radicaux formés. Avec le réactif de Fenton, l'addition progressive des réactifs a donné de meilleurs résultats et cela a mis en évidence l'importance que la réaction ne soit pas rapide et violente afin que l'oxydant persiste plus longtemps pour entrer en contact avec les composés de HAP adsorbés. La persistance de l'oxydant semble être un facteur important en plus de son pouvoir oxydant. Cependant, dans le cas où l'oxydant réagit avec un mécanisme radicalaire (exemple de Fenton), il est primordial d'introduire les réactifs progressivement.

Au vue de l'ensemble des résultats, il apparaît que l'utilisation d'un seul procédé d'oxydation chimique ne permet pas de dégrader une fraction importante des HAP. Les meilleurs taux d'abattement ont été obtenus suite à l'application subséquente de Fenton et de KMnO_4 qui a permis d'obtenir un taux de dégradation de 71% pour les 27 molécules de HAP analysées. En comparaison, l'application de Fenton ou de KMnO_4 séparément a permis d'enregistrer un taux de dégradation de seulement 43% (27 HAP) pour les deux oxydants.

Cette étude montre la potentialité de l'oxydation chimique pour la réhabilitation de matrices fortement contaminées par des HAP. Toutefois, son application en pratique passe par l'identification des sous-produits d'oxydation formés afin de s'assurer de la diminution effective de la toxicité lors de ce traitement. Par ailleurs, pour simplifier l'identification ultérieure des produits d'oxydation, le réactif de Fenton a été appliqué pour quelques molécules de HAP individuellement dans des solutions synthétiques.

Les résultats concernant l'application du réactif de Fenton dans des solutions synthétiques aqueuses, en présence d'un large excès de H_2O_2 (15 g L^{-1}), un ratio molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ de 10/1 et une température de 60°C sont encourageants. Ces conditions ont permis d'obtenir des taux d'abattement allant jusqu'à 99% pour le Phe et le Fle et de 90% pour le BaP. L'ajout de surfactant (CAS), de méthanol et de quartz n'a eu qu'un faible effet sur les performances de dégradation, indiquant une faible compétition avec les HAP pour la consommation des radicaux ($< 10\%$).

L'apparition de quelques sous-produits d'oxydation, plus polaires que les composés parents (acide phtalique, anhydride phtalique et acide benzoïque), a pu être observée, mais sans permettre de suivre tous les sous-produits formés car nous n'avons pas pu nous procurer tous les standards des sous-produits attendus en raison de leurs coûts élevés. De plus, nous n'avons pas de connaissance sur l'avancement de l'oxydation ni sur la toxicité des produits d'oxydation formés dans la matrice réelle (boue d'attrition) car nous n'avons pas pu les identifier à cause de la complexité de la matrice, son hétérogénéité et la variabilité des facteurs qui peuvent intervenir dans l'oxydation chimique. Par conséquent, il est nécessaire de poursuivre l'étude dans ce sens afin de s'assurer que les sous-produits formés présentent une toxicité moindre que les HAP parents.

Cette étude offre de multiples perspectives qui doivent être envisagées :

- Caractériser la nature de la matière organique afin de mieux comprendre l'efficacité de l'oxydation chimique en fonction des caractéristiques de la matrice;
- Tester le couplage de l'oxydation chimique (Fenton ou KMnO_4) et la biodégradation ou l'oxydation électrochimique pour favoriser l'effet des deux procédés. La combinaison des deux effets permettrait d'obtenir une oxydation plus efficace des HAP et de réduire la consommation des réactifs;
- Appliquer l'oxydation de KMnO_4 dans des solutions synthétiques pour les trois molécules étudiées dans le cas de Fenton et comparer l'efficacité des deux procédés;
- Caractériser davantage les sous-produits d'oxydation pour les autres molécules de HAP (non caractérisées dans cette étude) lors de l'oxydation soit par Fenton ou KMnO_4 afin de proposer de manière plus détaillée le mécanisme réactionnel d'oxydation chimique des HAP;
- Effectuer des tests de toxicité sur les boues d'attrition avant et après oxydation chimique.

1.8 Références

- Andreottola G., L. Bonomo, G. de Gioannis, E. Ferrarese, A. Muntoni, A. Poletini, R. Pomi et S. Saponaro (2009) Lab-scale feasibility tests for sediment treatment using different physico-chemical techniques. *Journal of Soils and Sediments* 10, 142-150.
- ATSDR (2016) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponible sur le site web : http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=117002, Consulté le 14 septembre 2016.
- Aygun A., T. Yilmaz, B. Nas et A. Berkay (2012) Effect of temperature on Fenton oxidation of young landfill leachate: kinetic assessment and sludge properties. *Global NEST Journal* 14(4), 487-495.
- Bautista P., A.F. Mohedano, J.A. Casa, J.A. Zazo et J.J. Rodriguez (2008) An overview of the application of Fenton oxidation to industrial waste waters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83, 1323-1338.
- 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.
- Bisone S., G. Mercier et J.F. Blais (2013) Decontamination of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from slag-polluted soil. *Environmental Technology* 34(18), 2633-2648.
- Block P.A., R.A. Brown et D. Robinson (2004) May. Novel activation technologies for sodium persulfate *in situ* chemical oxidation. Dans: Proceedings of the fourth international conference on the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds, Battelle Press, Columbus, Ohio, États-Unis, pp. 24-27.
- Buxton G.V., C.L. Greenstock, W.P. Helman et A.B. Ross (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O⁻ in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17(2), 513-886.
- Brown G.S., L.L. Barton et B.M. Thomson (2003) Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Management* 23(8), 737-740.

- CCME (2008) Canadian soil quality guidelines carcinogenic and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Environmental and human health effects. Scientific Supporting Document, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, Manitoba, Canada, Disponible sur le site web: http://www.ccme.ca/files/Resources/supporting_scientific_documents/pah_sogq_ssd_14_01.pdf, Consulté le 15 mai 2016.
- Castellazzi P., G. Mercier et J.F. Blais (2012) Study of an amphoteric surfactant in a soil decontamination process using ANS enhanced fluorescence: Micellar behavior and dosing in synthetic and soil Solutions. *Water Air & Soil Pollution* 223(1), 337-349.
- Chen W., L. Hou, X. Luo et L. Zhu (2009) Effects of chemical oxidation on sorption and desorption of PAHs in typical Chinese soils. *Environmental Pollution* 157, 1894-1903.
- CNESST (2016) Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail. Disponible sur le site web : http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=117002, Consulté le 14 septembre 2016.
- De Laat J., G.T. Le et B. Legube (2004) A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere* 55(5), 715-723.
- De Souza e Silva P.T., V. Lins da Silvac, B. De Barros Netob et M.O. Simonnot (2009a) Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials* 161, 967-973.
- De Souza e Silva P.T., V. Lins da Silvac, B. De Barros Netob et M.O. Simonnot (2009b) Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 168, 1269–1273.
- Duchesne A. (2013) Recommandation pour la réhabilitation des sols contaminés d'un ancien site de traitement du bois. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada, 87 pages.
- Dufresne M. (2013) Les technologies de traitement des sols contaminés: lesquelles sont durables ?. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada, 69 pages.

- Eckenfelder W., A.R. Bowers et J.A. Roth (1992) Chemical oxidation: Technologies for the nineties. Dans: Chemical oxidation: Technology for the nineties. Proceedings of the first international symposium, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, États-Unis, 20 au 22 février 1991, Technomic Pub. Co., Lancaster, Pennsylvania, États-Unis.
- Eisler R (1987) Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Biological Report 85(1.11) and Contaminant Hazard Reviews. U.S. Fish and Wildlife Service Patuxent Wildlife Research Center Laurel, Maryland, États-Unis.
- Environnement du Canada (1994) Hydrocarbures aromatiques polycycliques. Rapport d'évaluation, Loi Canadienne sur la Protection de l'Environnement, Liste des substances d'intérêt prioritaire, Ottawa, Ontario, Canada, 76 pages.
- EPA (2001) Emergency planning and community right to know act-section 313 : Guidance for reporting toxic chemicals : Polycyclic aromatic compounds category. Environnemental Protection Agency, Office of Environmental Information, Washington, DC, États-Unis.
- Eva L.G. (2000) Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant (HAP). INERIS-direction des risques chroniques. Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air, Convention 18/99.
- Ferrarese E., G. Andreottola et I.A. Oprea (2008) Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 152, 128–139.
- Ferrarese E. et G. Andreottola (2010) Application of electrochemical techniques for the remediation of soils contaminated with organic pollutants. Dans: Proceedings of the annual international conference on soils, sediments, water and energy, Vol. 13, No. 1, p. 26.
- Flotron V. (2004) La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: Application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles. Thèse de doctorat, Institut National Agronomique Paris-Grignon, École Doctorale ABIES, Laboratoire de Chimie Analytique, Paris, France.
- Flotron V., C. Delteil, Y. Padellec, V. Camel (2005) Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere* 59, 1427-1437.
- Forsey S.P., N.R. Thomson et J.F. Barker (2010) Oxidation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons by permanganate. *Chemosphere* 79(6), 628-636.

- Gan, S., E.V. Lau et H.K. Ng (2009) Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials* 172(2), 532-549.
- Gogate P.R. et A.B. Pandit (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8, 501-551.
- Haag W.R. et C.D. Yao (1992) Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science & Technology* 26(5), 1005-1013.
- Haddou M. (2010) Dégradation de d eriv es de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: Procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse du doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, France, 196 p.
- Haritash A.K. et C.P. Kaushik (2009) Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials* 169(1), 1-15.
- Huling S.G. et B.E. Pivetez (2006) *In situ* chemical oxidation. Environmental Protection Agency, EPA/6003R-06/072, Washington, DC,  tats-Unis.
- INERIS (2000) Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air, Loi sur l'air - Convention 18/99, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Nancy, France, 50 pages.
- INERIS (2005). Hydrocarbures aromatiques polycycliques, Guide méthodologique. Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transfert dans les sols et les eaux souterraines. Rapport d'études, No. 66244-DESP-R01 (date 18/08/2005), Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Nancy, France, 99 pages.
- ITRC (2000) Dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs): Review of emerging characterization and remediation technologies. Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group,  tats-Unis.
- Jonsson S., Y. Persson, S. Frankki, B. van Bavel, S. Lundstedt, P. Haglund et M. Tysklind (2007) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. *Journal of Hazardous Materials* 149(1), 86-96.

- Kulik N., A. Goi, M. Trapido et T. Tuhkanen (2006) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management* 78(4), 382-391.
- Kulik N., M. Trapido, A. Goi, Y. Veressinina et R. Munter (2008) Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere* 70(8), 1525-1531.
- Kuo W.G. (1992) Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research* 26(7), 881-886.
- Lemaire J., F. Laurent, C. Leyval, C. Schwartz, M. Buès et M.O. Simonnot (2013a) PAH oxidation in aged and spiked soils investigated by column experiments. *Chemosphere* 91, 406–414.
- Lemaire J., M. Buès, T. Kabeche, K. Hanna et M.O. Simonnot (2013b) Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, 1261–1268.
- Lens P., T. Grotenhuis, G. Malina et H. Tabak (2005) Soil and sedimentation remediation: Mechanisms, technologies and applications. *Integrated Environmental Technology Series*, IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre.
- Lundstedt S., Y. Persson et L. Öberg (2006) Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere* 65(8), 1288-1294.
- Lutz S. (2006) Évaluation du risque de transfert des hydrocarbures aromatiques polycycliques du sol vers le lait chez le ruminant laitier. Thèse de doctorat, INPL, École nationale supérieure d'agronomie et des industries agroalimentaires, Lorraine, France, 184 p.
- Martí N.S.S., J. Fí, X.F. Segura et A. Sánchez Ferrer (2003) Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials* 101(3), 315-322.
- Machulek Jr A., F. Gozzi, F.H. Quina, J.E. Moraes, L.C. Friedrich et V.O. Silva (2012) Fundamental mechanistic studies of the photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants. INTECH Open Access Publisher, Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, Dr. Tomasz Puzyn (Éditeur), ISBN: 978-953-307-917-2.

- Masten S.J. et S.H. Davies (1997) Efficacy of *in-situ* for the remediation of PAH contaminated soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 28(4), 327-335.
- Mercier G., J.F. Blais, M. Chartier et V. Taillard (2010). Rapport final sur les essais de démonstration à l'échelle pilote d'un procédé d'extraction simultanée des HAP et du plomb sur les sols de la garnison de Montréal. Rapport de recherche No. 1168, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec, Québec, Canada, 300 pages.
- Mouton J. (2008) Procédé simultané de traitement de sols contaminés par des HAP et du plomb. Thèse de doctorat, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec, Québec, Canada, 247 pages.
- Mouton J., G. Mercier et J.F. Blais (2010) Laboratory-scale flotation process for treatment of soils contaminated with both PAH and lead. *Journal of Environmental Engineering* 136(10), 1063-1074.
- Nadim F., K.C. Huang et A. Dahmani (2006) Remediation of soil and ground water contaminated with PAH using heat and Fe(II)-EDTA catalyzed persulfate oxidation. *Water Air & Soil Pollution: Focus* 6, 227-232.
- Nielsen G. (2001) Traitement physique de sols contaminés par des HAP et retraitement des concentrés de HAP pour valoriser les sols, Mémoire de maîtrise, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec, Québec, Canada, 144 pages.
- Norini M.P. (2007) Écodynamique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des communautés microbiennes dans des sols à pollution mixte (HAP, métaux) avant et après traitement par biopile et par désorption thermique: Influence de la rhizosphère et la mycorhization. Thèse de doctorat, Université de Henri-Poincaré, Nancy, France.
- Ranc B., P. Faure, V. Croze et M.O. Simonnot (2016) Selection of oxidant doses for *in situ* chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials* 312, 280-297.
- Richardson S.D., B.L. Lebron, C.T. Miller et M.D. Aitken (2011) Recovery of phenanthrene degrading bacteria after simulated *in situ* persulfate oxidation in contaminated soil. *Environmental Science and Technology* 45, 719-725.

- Rivas F.J. (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: a short review of chemical oxidation based treatments. *Journal of Hazardous Materials* 138(2), 234-251.
- Siméon N., G. Mercier, J.F. Blais, S. Ouvrard, A. Cébron, C. Leyval, J.L.Goergen et E. Guedon (2008) Décontamination de sols pollués par les hydrocarbures aromatiques polycycliques par biodégradation en présence de substrats organiques supplémentaires. *Canadian Journal of Environmental Science and Engineering* 7, 467-479.
- Simonnot M.O. et V. Croze (2012) Traitement des sols et nappes par oxidation chimique *in situ*. Techniques de l'ingénieur, Rapport No. J3 983, Paris, France, 14 pages
- St-Amour M. (2000) Surveillance biologique de l'exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques chez des personnes vivant aux environs d'une aluminerie québécoise. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada, 126 pages.
- Stražičar J. et A. Sešelj (1999) Attrition as a process of comminution and separation. *Powder Technology* 105(1-3), 205-209.
- Taillard V. (2010) Démonstration à l'échelle pilote d'un procédé d'extraction simultanée des HAP et du plomb. Mémoire de maîtrise, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec, Québec, Canada, 306 pages.
- Tang W.Z. et C.P. Huang (1996) 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environmental Technology* 17, 1371-1378.
- Tran L.H. (2009) Destruction par voie électrochimique d'hydrocarbures aromatiques polycycliques contenus dans des matrices fortement contaminées. Thèse de doctorat, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec, Québec, Canada, 292 pages.
- Touzé S., I. Ignatiadis, A. Saada et H. Gaboriau (2005) État de l'art de la technologie de l'oxydation *in situ*. BRGM/RP-54096-FR, 60 pages.
- Tsitonaki A., B. Petri, M. Crimi, H. Mosbæk, R.L. Siegrist et P.L. Bjerg (2010) *In situ* chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40, 55–91.

- Watts R.J., P.C. Stanton, J. Howsawkung et A.L. Teel (2002) Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research* 36(17), 4283-4292.
- Zaviska F., P. Drogui, G. Mercier et J.F. Blais (2009) Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'Eau* 22(4), 535-564.
- Zazo J.A., G. Pliego, S. Blasco, J.A. Casas et J.J. Rodriguez (2010) Intensification of the Fenton process by increasing the temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50(2), 866-870.

PARTIE 2: ARTICLES

**Oxydation chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques
dans les concentrés issus de la décontamination de sols pollués**

2 CHAPITRE II

Optimisation des conditions d'oxydation des HAP par le permanganate de potassium dans un concentré de sol issu d'un procédé d'attrition

Optimization of PAHs oxidation from a concentrate of soil attrition using potassium permanganate

Revue: Soil and Sediment Contamination

Soumis le 1 Juillet 2016, Révisions reçues le 2 Octobre 2016

Auteurs:

Malika Bendouz : **Étudiante au Doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email:**

malika.bendouz@ete.inrs.ca

Lan Huong Tran : **Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-2550, Fax : (418) 654-2600, email:**

lan.huong.tran@ete.inrs.ca

Lucie Coudert : **Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-3793, Fax : (418) 654-2600, email:**

lucie.coudert@ete.inrs.ca

Guy Mercier: **Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-2633, Fax : (418) 654-2600, email:**

guy.mercier@ete.inrs.ca

Jean-François Blais : **Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-2575, Fax : (418) 654-2600, email:**

blaisjf@ete.inrs.ca

Note

L'étudiante est le premier auteur de cet article. Toutes les manipulations, le traitement des données ainsi que la rédaction ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des autres co-auteurs. Les analyses des HAP ont été réalisées avec le support de Lan Huong Tran.

Modifications exigées par le comité de lecture de la revue

L'article a été accepté et les commentaires les plus significatifs demandaient plus de détails sur la préparation des boues d'attrition et la description de la méthodologie lors de l'oxydation, ainsi que sur la méthodologie de surface de réponses utilisée pour l'optimisation des paramètres.

2.1 Résumé

La décontamination des sols pollués par des composés organiques en appliquant le procédé d'attrition génère des boues d'attrition très concentrées en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Cette étude a porté sur la performance du procédé d'oxydation en utilisant le permanganate de potassium (KMnO_4) pour dégrader les HAP initialement présents dans les concentrés d'attrition. Les différents paramètres influençant l'efficacité du procédé d'oxydation par KMnO_4 (température, concentration de KMnO_4 et le temps de réaction) ont été optimisés en utilisant la méthodologie de plan de réponse en surface. Les résultats ont montré que la température et le temps de réaction ont eu un effet positif sur la dégradation des HAP. L'interaction entre la température et la concentration du KMnO_4 influence de manière significative la dégradation des HAP. La température est le paramètre principal qui influence la dégradation du phénanthrène (Phe) et le benzo [a] anthracène (BaA), alors que la dégradation du benzo [a] pyrène (BaP) a été principalement influencée par le temps de réaction. Selon les résultats obtenus, les conditions optimales ont été définies comme étant $[\text{KMnO}_4] = 0,4 \text{ M}$ pendant 5,5 h à 60°C . Ces conditions ont conduit à des dégradations de 42,9%; 40,8%; 41,0% et 46,0% du total des HAP, Phe, BaA et BaP, respectivement.

Mots clés: Box-Behnken; Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP); Oxydation par le permanganate; Boues d'attrition; Dégradation

2.2 Abstract

The treatment of soils contaminated with organic compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), by attrition produced large amounts of highly concentrated attrition sludge (PAH - attrition concentrate - PAC). This paper studied the performance of an oxidation process using potassium permanganate (KMnO_4) to degrade PAHs that were initially present in attrition concentrates. The influence of operating conditions (temperature, concentration of KMnO_4 and reaction time) was studied, and these parameters were optimized using a response surface methodology (RSM). The results showed that the temperature and the reaction time had a significant and positive effect on the degradation of PAHs. The interaction between the temperature and the concentration of KMnO_4 significantly influenced the degradation of the PAHs. The temperature was the main parameter that influenced the degradation of both phenanthrene and benzo [a] anthracene whereas the degradation of benzo [a] pyrene was mainly influenced by the reaction time. According to our results, the optimal conditions were defined as $[\text{KMnO}_4] = 0.4 \text{ M}$ for 5.5 h at 60°C . These optimal conditions led to degradation of 42.9%, 40.8%, 41.0% and 46.0% of the total PAHs, Phe, BaA and BaP, respectively.

Keywords: Box-Behnken; Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Permanganate oxidation; Attrition sludge; Degradation

2.3 Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic pollutants that are toxic, carcinogenic, mutagenic and resistant to some biological and/or chemical treatments (USEPA, 2016). PAHs are easily adsorbed onto the organic matter present in soils forming persistent micro-pollutants in the environment. A preliminary inventory of the PAHs present in the United Kingdom's environment showed that the PAHs were mainly deposited on the soil, which led to the contamination of widespread sites across the world (Wild and Jones, 1995). Therefore, the remediation of PAH-contaminated soil is necessary to prevent the exposure of humans or fauna to these toxic contaminants.

Various remediation technologies have been developed to remove organic contaminants, such as PAHs, from soils (Gan et al., 2009). Among them, the use of an attrition process is a promising option to concentrate the PAHs present in contaminated soil into a smaller volume of fine particles (attrition sludge). Attrition is a physical process of separation based on the creation of frictions and collisions between the particles and the impeller, the attrition cell walls and the deflectors or between the particles themselves, allowing the removal of films around soil particles and/or the desagglomeration of the fine particles which are contaminated. During the attrition process, the concentration of contaminants present in the treated soil (coarse soil fraction) decreases, while a significant increase in the concentration of contaminants is observed in the fine particles that are generated (attrition sludge) (Stražičar and Sešelj, 1999). The abrasion induced during the attrition by the rotation of the helix allows for detachment from the coarse particles while the PAHs are adsorbed onto the surface of the fine particles. Then, the fine particles containing the PAHs were removed from the coarser ones by sieving (Petavy et al., 2009). Because most of organic contaminants are hydrophobic compounds, it is possible to separate them from the uncontaminated soil particles by attrition in the presence of surfactants. Cationic, anionic and nonionic surfactants can be used to enhance the removal of organic contaminants from the surface of the soil particles (Mulligan et al., 2001).

The removal of PAH compounds adsorbed onto the fine particles from contaminated soil using attrition has been widely studied by several researchers (Nielsen, 2011; Mouton et al., 2010; Bisone et al., 2013; Taillard, 2010). Nielsen (2011) showed that attrition effectively treated soil contaminated by PAHs by removing 86% of the PAHs from the 2 - 5 mm soil fraction and 96% from the 5 - 10 mm soil fraction. However, this attrition process generates a concentrate (sludge) that contains huge amounts of PAHs (PAH - attrition concentrate - PAC). Therefore,

these concentrates must be considered hazardous waste and must be adequately treated or disposed of at specialized landfill sites or in incinerators. The costs related to the management of these hazardous wastes would be high due to the toxicity of the concentrates. The oxidation processes are promising technologies that could be used for the secondary treatment of highly contaminated residues emerging from the treatment of contaminated soils. Indeed, The oxidation processes convert hazardous contaminants, such as PAHs, into non-hazardous or less toxic compounds. Several researchers highlighted the performance of some oxidizing agents, such as ozone (O'Mahony et al., 2006), hydrogen peroxide or Fenton's reagent (Flotron et al., 2005; Ferrarese et al., 2008) and potassium permanganate (KMnO_4) (Brown et al., 2003), to degrade the PAHs present in a solid matrix. Despite his relatively lower oxidation potential ($E_0 = 1.7 \text{ V}$) compared to the others oxidants (eg. O_3 , H_2O_2 , OH^{\cdot} ...), KMnO_4 is an attractive oxidizing agent because of its effectiveness over a wide range of pH values, its stability and its relative low cost(Kao et al., 2008). Permanganate ions can potentially oxidize aromatic hydrocarbons and carbon-carbon double bonds (Dash et al., 2009). The degradation of phenolic endocrine disrupting compounds (2, 4-dichlorophenol, nonylphenol and bisphenol A) that are present in aqueous solutions using potassium permanganate was evaluated by Abe et al. (2001). According to these authors, the application of KMnO_4 (64 mg/L) effectively decomposed each compound (1 mg/L) after 60 min.

Several authors studied the efficiency of this oxidizing agent to degrade PAHs. For example, Brown et al. (2003) reported significant decreases in the concentrations of benzo [a] pyrene (BaP), pyrene (Pyr), phenanthrene (Phe) and anthracene (Ant) present in contaminated soil in the presence of KMnO_4 , with removal yields reaching 72.1%, 64.2%, 56.2% and 53.8%, respectively. Another study conducted by Lemaire et al. (2013a) compared the performance of several oxidants to degrade the PAHs initially present in aged contaminated soil on a bench scale. Their results demonstrated the effectiveness of potassium permanganate, due to its long persistence, compared to the other oxidizing agents tested (hydrogen peroxide, sodium percarbonate and sodium persulfate). Moreover, these authors showed that the degradation of PAHs was positively correlated to the concentration of the oxidant used in the presence of potassium permanganate, which was not observed for the other oxidizing agents, especially those based on radical mechanisms for the degradation of organic compounds (Lemaire et al., 2013a).

However, the degradation of PAHs from environmental samples is a difficult task due to their hydrophobic and refractory characteristics. They can be adsorbed onto the intrinsic components of the soils or diffused into the organic matter. Several studies have reported that the use of a pretreatment enhanced the oxidation efficiency of PAHs from a solid matrix (Lee and Hosomi, 2001; Lundstedt et al., 2006; Usman et al., 2012; Biache et al., 2015). Different methods can be used to desorb the PAHs and therefore increase the availability. Biache et al. (2015) preheated the soil to 100 °C for one week before chemical oxidation to increase the availability of the PAHs. This pretreatment was proven to enhance the degradation of PAHs when using chemical oxidation. However, this pre-treatment might be very expensive due to the heating costs, limiting the potential application of this treatment at a larger scale. Another study conducted by Usman et al. (2012) revealed that a pretreatment using a solvent significantly increases the degradation of PAHs from contaminated soil during the oxidation process. These authors found that the most critical factors related to the oxidation efficiency of PAHs from a solid matrix are their unavailability (Usman et al., 2012).

Nowadays, the researches carried out on the PAH oxidation are mainly achieved using batch experiments in duplicate or triplicate to find the optimal conditions (one parameter at a time) of the oxidation parameters, leading to a large number of experiments. Response surface methodology (RSM) is a statistical method that is useful to study the effects of several factors influencing the responses of interest while performing a limited number of experiments (Ranc et al., 2016). Mathematical models can be established using RSM to predict the process response over the experimental domain and therefore, to determine the optimal conditions of processes. Among the different RSM designs, the Box-Behnken (BB) experimental design has been widely used to optimize various processes including biological and/or chemical remediation technologies (Körbahti et al., 2007; Dong et al., 2009; Sakkas et al., 2009; Yetilmezsoy et al., 2009; Li et al., 2010; Zaviska et al., 2011; Coudert et al., 2012; Mocellin et al., 2016).

The present study focused on the development and the optimization of an oxidation process in the presence of KMnO_4 to degrade the PAHs (total PAHs and/or each PAH molecule) present at high concentrations in a sludge concentrate using an experimental design methodology.

2.4 Materials and methods

2.4.1 Characterization of PAH-attrition concentrate

The PAH-attrition concentrate (PAC) was obtained at the end of an attrition process (Fig. 2.1) conducted in the presence of a surfactant on a contaminated soil collected from an area in Montreal. The history of the contamination and the location of the site cannot be provided. Before our experiments, the PAC was dried at 60°C for 24 h and then ground with a porcelain mortar and pestle to provide a homogenous medium, crucial for the application of a RSM. This pre-treatment of the PAC will be not required for the application of the oxidation process at a larger scale..

2.4.2 Experimental set-up and KMnO₄ oxidation assays

Experiments of KMnO₄ oxidation were conducted in 250 mL opaque glass flasks that were hermetically sealed. For the different experiments, the temperature was controlled using a water-bath and checked using a thermometer (Cole-Parmer, Model Thermo Scientific Ertco). The oxidation was conducted without any adjustment of the pH of the solution. The PAC and the oxidation solution were mixed at 250 rpm to obtain good contact between the oxidant and the PAHs. The experiments were stopped after different retention times by filtration through a G6-filter (pore diameter = 1.5 μm) and soil washing. The solid phase was then dried at 60°C before extracting the residual PAHs.

2.4.3 Preliminary assays

The preliminary experiments consisted of determining the reasonable solid/liquid ratio that should be used to optimize the operating conditions of the KMnO₄ oxidation process. During these experiments, the same quantity of KMnO₄ was added to the different amounts of PAC (5, 10, 20 and 30 g) to obtain different solid/liquid ratios varying from 5 to 30% (w/v) with a final volume fixed at 100 mL. During these experiments, the same quantity of KMnO₄ was added to different amounts of PAC to obtain different solid/liquid ratios varying from 5 to 30% (w/v). The concentration of KMnO₄ (required oxidant quantities) was determined based on the stoichiometric amount of permanganate ion required to oxidize each PAH compound initially present in the PAC according to Equation 2.1 (DeSouza e Silva et al., 2009; Simonnot and Croze, 2012). In this equation, the oxidation of PAHs led to the production of manganese dioxide (MnO₂) and CO₂ or organic intermediates (PAH-OX).



Based on the concentration of each PAH compound, the stoichiometric oxidant demand (SOD) was calculated using Equation 2.2:

Equation 2.2 $\text{SOD} = \text{MM}_{\text{oxidant}} * \sum([\text{PAH}_i] * \text{S}_i / \text{MM}_{\text{PAHi}}$

Where

SOD: Stoichiometric oxidant demand (mg/kg dry soil);

$\text{MM}_{\text{oxidant}}$: Molar mass of the oxidant (g/mol);

MM_{PAHi} : Molar mass of each PAH (g/mol);

$[\text{PAH}_i]$: Initial concentration of each PAH (mg/kg);

S_i : Stoichiometric coefficient of PAH in the reaction between the oxidant and PAH.

2.4.4 Box-Behnken experimental design

The Box-Behnken (BB) experimental design has been widely used to optimize various processes including biological and/or chemical remediation technologies (Yetilmezsoy et al., 2009; Körbahti et al., 2007; Dong et al., 2009; Li et al., 2010). The RSM is a collection of mathematical and statistical methods that can be used to evaluate the influence of several variables in response to interest and to predict this response in the experimental domain (ED) studied (Zaviska et al., 2011). The use of RSM requires prior knowledge of the process to achieve and adequately select the variables and the ED. Usually, this experimental design involves four major steps: performing the experiments designed by the RSM, modelling the response as a function of the variables studied (mathematical model), checking the adequacy of the mathematical model established and determining/confirming the optimal conditions (Khajeh, 2009).

In the present study, a BB experimental design was used to determine the optimal conditions for the degradation of PAHs from PAC using KMnO_4 oxidation. Three variables were investigated: (A) temperature, (B) concentration of KMnO_4 and (C) retention time. Due to the semi-volatile

characteristics of the PAHs, the influence of the temperature was studied between 20 and 60°C, and the effect of the retention time was evaluated between 1 and 7 h. The low, middle and high levels of each variable, designated as -1, 0, +1, respectively, are presented in Table 2.1. In a system involving three independent variables, A, B and C, the mathematical relationship between the responses can be defined using a quadratic (second degree) polynomial equation (Equation 2.3). A multiple regression analysis was then used to determine the coefficients:

$$\text{Equation 2.3 } Y = b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_{12}AB + b_{13} AC + b_{23}BC + b_{11}A^2 + b_{22}B^2 + b_{33}C^2$$

Where

Y: Process response (dependent variable);

b_0 : Average value of the different experiments;

b_1 , b_2 and b_3 : Linear coefficients;

b_{12} , b_{13} and b_{23} : Interaction coefficients between the three factors;

b_{11} , b_{22} and b_{33} : Quadratic coefficients.

For this series of assays, the experiments were performed with a solid/liquid ratio fixed at 30% (w/v). Therefore, a mass of 30 g of dried PAC was mixed with 100 mL of a KMnO_4 solution with a concentration ranging from 0.1 to 0.4 M. In the present study, the experimental results were analyzed using Design–Expert 8.0 software.

2.4.5 Influence of a pretreatment using solvent extraction on PAHs oxidized from PAC

To improve the degradation rates of PAHs, additional tests were performed, including the pretreatment of PAC using two different solvents to increase the availability of PAHs initially present in the PAC. As the solubility of PAHs, which are highly hydrophobic compounds, is higher in solvents than in aqueous solutions, hexane and methanol were used to enhance the desorption and the solubilization of the contaminants to improve the degradation of PAH compounds by rendering them more available to oxidant attack. The solvents, hexane and methanol (Fisher, Canada), were tested at different concentrations fixed at 5% and 20% (v/v).

Homogenous slurry (30%, w/v) was obtained by mixing the PAC with the solvent at 250 rpm for 1 h at room temperature. Then, the KMnO_4 oxidation of PAHs was conducted using the optimal conditions defined and presented in Section 2.5.4.

2.4.6 Analytical methods

2.4.6.1 Operating parameters

Total carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N) and sulfur (S) were analyzed by a CHNS Leco Analyzer. The particle size distribution was measured using a Laser Particle Size Analyzer (Particle Laser Scattering LA-950V2, Japan). The physical and chemical characteristics of the sample were determined by the Agri-Direct laboratory (Quebec, Canada).

2.4.6.2 Extraction and analysis of PAHs

The residual concentration of PAHs present in the PAC was determined from GC-MS analysis after extraction performed on 5 g of dry soil in the presence of 25 mL of dichloromethane for 30 min in an ultrasonic bath. Two recovery standards, pyrene- D_{10} and chrysene- D_{12} , were added to the PAC sample to confirm the adequacy of the solid/liquid extraction process. The extraction solution was purified using silica and stored in hermetically sealed vials at -4°C .

The residual concentrations of the PAHs were measured by GC-MS (Perkin Elmer, model Clarus 500) that was equipped with a DB-50 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) column. External calibrations were performed at the beginning of each series of measurements with standard solutions containing a mix of 27 PAHs.

2.5 Results and discussion

2.5.1 PAC characterization

Table 2.2 summarizes the main physico-chemical characteristics of the PAC, and Table 2.3 presents the initial concentrations of the 27 PAHs listed by the Minister of Sustainable Development, Environment and the Fight against Climate Change (MDDELCC). According to these results, the PAC initially contained 12.3% C, 0.22% N, 0.13% S and 2 975 mg/kg of PAHs. The particle size distribution of the PAC revealed that approximately 90% of the particles had a size below 250 μm . Among the PAHs present in the PAC, 11 molecules of PAHs were individually followed in the present study due to their high concentrations. According to the results presented in Table 2.3, PAH compounds with 3- to 5-rings, such as Fle (511 mg/kg), Pyr

(351 mg/kg), Phe (340 mg/kg), Chry (219 mg/kg), BaA (218 mg/kg), BbF (207 mg/kg) and BaP (202 mg/kg), were present in higher concentrations than the compounds having 6-rings, such as Ind[1,2,3cd]P (119 mg/kg), B[g,h,i]P (143 mg/kg), Dib[a,l]P (69.8 mg/kg) and Dib[a,i]P (101 mg/kg).

2.5.2 Preliminary experiments

Preliminary experiments were conducted to determine the reasonable solid/liquid ratio that should be used to optimize the operating conditions of the KMnO_4 oxidation process (5%, 10%, 20% and 30%). Table 2.4 presents the total degradation yields obtained and the amount of PAHs removed from the PAC depending on the solid/liquid ratio used. The results showed that the highest PAH degradation yields (49.2%) were recorded for the experiments conducted with 5% solids. However, when combining the consumption of KMnO_4 and the amount of PAHs removed from the PAC, the increase in the solid/liquid ratio led to an increase in the amount of the PAHs that degraded from the PAC. The highest degradation of PAHs (22.8 mg) was obtained for the experiment conducted with 30% solids. Therefore, the solid/liquid ratio chosen for the following assays was 30%.

2.5.3 Evaluation of experimental parameters on oxidant performances

The degradation percentages of total PAHs (27 PAHs) and of 11 individual PAH compounds obtained during the different experiments are presented in Table 2.5. According to our results, the degradation of PAHs varied from 21 - 47% for total PAH degradation (for 27 PAHs), 11 - 50% for Phe, 5 - 50% for Fle, 1 - 54% for Pyr, 14 - 51% for BaA, 15 - 65% for Chry, 15 - 43% for BbF, 7 - 47% for BaP, 21 - 65% for Ind[1,2,3cd]P, 4 - 54% for B[g,h,i]P, 3 - 78% for Dib[a,l]P and 11 - 63% for Dib[a,i]P. The large variations observed in the PAH degradation yields indicated that the ED studied in the present study was well-defined. Despite the differences in the chemical structures of the different PAH compounds studied, the degradation rates were similar for some compounds with different structures. Brown *et al.* (2003) observed that the oxidation of PAHs in the presence of permanganate potassium is closely dependent of the chemical reactivity of the targeted compound. The reactivity order for a mixture of six PAH towards permanganate ion was defined as follows BaP > Pyr > Phe > Ant > Fle > Chry. In our study, similar results were obtained for some operating conditions (Table 5 - Runs 3; 4; 7; 8 and 9) with average degradation rate following the same order BaP (45%) > Pyr (32%) > Chry (23%) > Fle (22%). However, the literature mentioned that the oxidation rate of PAHs increased with an increase in the number of polycyclic rings. According to the authors, this might be because

the energy required to overcome the aromatic character of a polycyclic ring was lower than for benzene (Brown et al., 2003; Forsey et al., 2010; Wang et al., 2015). Forsey *et al.* (2010) has also reported that there are other factors such as steric interactions, oxidation condition and the connectivity of aromatic rings, those differences can affect the reaction rate of PAH under certain conditions. On the other hand, De Souza e Silva et al. (2009) highlighted that the oxidation of Phe from contaminated soils in the presence of KMnO_4 was much easier than the oxidation of Pyr, even though the structure of Pyr (4 aromatic rings) is more complex than the structure of Phe (3 aromatic rings).

According to our results, it appeared that the highest degradation yields were obtained when the temperature was fixed at 60°C for the total PAHs, Phe, Fle, Chry, BaA, Ind[1,2,3cd]P and B[g,h,i]P and at 40°C for Pyr, Dib[a,l]P and Dib[a,i]P.

Using a BB methodology, a mathematical model can be established to model the response as a function of the parameters studied. The results obtained were analyzed using the Expert Design software 8.0 to determine the relationship between the response and the different factors. The statistical significance of these models was evaluated using ANOVA. Table 2.6 presents the F values and Pr>F values obtained for the mathematical models established to predict the degradation of total PAHs, Phe, BaA and BaP because the models defined for the other PAH compounds were not significant. If the “Pr>F” value is lower than 0.05, the model and/or the factor is significant.

To assess the adequacy of the models, it is important to evaluate if there is a lack of fit to the models. A significant lack of fit to a mathematical model is explained by the fact that, for a few experimental values, the differences observed between the experimental and predicted values are slightly higher than the variations measured between the five replicates conducted at the center of the ED (Coudert et al., 2012). Therefore, a non-significant lack of fit is preferable because this indicates that the mathematical models fit well with the experimental values. According to our results, the lack of fit was not significant for the different models established. Fig. 2.2 presents the variations between the actual (experimental) values and the predicted values obtained for the degradation of total PAHs, Phe, BaA and BaP. The adequacy of the proposed models was confirmed by the satisfactory correlations that were observed between the experimental and predicted values.

The correlation coefficients (R-Squared, Adj R-Squared and Pred R-Squared), as presented in Table 2.7, ranged from 0.81 to 0.96 for the model defined for the degradation of total PAHs and ranged from 0.70 to 0.94 for the models established for the degradation of Phe, BaA and BaP.

These R² values indicated that 4 to 30% of the experimental values could not be explained by the empirical models. According to Joglekar et al. (1987), the R-squared values should be higher than 0.80 for a good fit between the mathematical models and the experimental values. The values of Adjusted R-squared (Adjusted R²), which evaluates the signal to noise ratio, were equal to 22.0, 15.0, 11.7 and 17.1 for the models defined to predict the degradation of total PAHs, Phe, BaA and BaP, respectively. A ratio greater than 4 is desirable (Kumar et al., 2008). The values obtained in the present study supported the suitability of the models established to predict the degradation of total PAHs, Phe, BaA and BaP.

The mathematical models, in terms of coded factors, obtained to predict the degradation of total PAHs, Phe, BaA and BaP are presented in Equations 2.4 to 2.7.

$$\text{Equation 2.4} \quad \text{Total PAHs (\%)} = 29.9 + 6.05 A + 1.30 B + 2.75 C + 5.91 AB + 4.19 A^2 - 1.72 C^2$$

$$\text{Equation 2.5} \quad \text{Phe (\%)} = 20.33 + 10.28 A + 3.87 B + 2.24 C + 5.16 AC + 5.86 BC + 10.89 A^2$$

$$\text{Equation 2.6} \quad \text{BaA (\%)} = 41.61 + 4.15 A + 2.70 B + 2.62 C + 6.44 AB + 6.96 A^2 - 10.62 B^2 - 8.03 C^2$$

$$\text{Equation 2.7} \quad \text{BaP (\%)} = 45.10 + 6.14 A + 5.38 B + 7.36 C - 12.99 B^2 - 16.18 C^2$$

Where A represents the Temperature, B represents the concentration of KMnO₄ and C represents the reaction time.

From Equations 2.4 to 2.7 and the results presented in Table 2.7, it can be seen that the temperature had a significant and positive influence on the different responses studied. The positive influence of the temperature indicated that an increase in the temperature led to an increase in the degradation yields for the total PAHs, Phe, BaA and BaP. According to our results, the concentration of KMnO₄ had a significant and positive effect on the degradation of Phe and BaP, whereas the influence of reaction time was only significant for the degradation of total PAHs and BaP. These results were in accordance with the observations made by Xu et al. (2005) and Aleboyeh et al. (2009) on the decolorization of dye. Indeed, Xu et al. (2005) reported

that the concentration of potassium permanganate and temperature had significant effects on the decolorization efficiency. Most of dye solutions can be decolorized effectively in 30 min. However, Aleboyeh, et al. (2009) reported that The effect of temperature on the performances of dyes decolorization was not significant, and that the color removal was enhanced by increasing, the amount of potassium permanganate. The difference between the results could be explained by the different chemical structures of the targeted organic compounds, and the degradation of the double bonded dye molecules which does not require significant activation energy. Hence, the degradation rates of this group of dyes by potassium permanganate are quite faster than those of other organic compounds.”

The value of each coefficient present in the mathematical equation (defined in terms of the coded factor) indicated the importance of each factor on the response. Equations 2.4 to 2.7 show that the degradation of total PAHs, Phe and BaA was mainly influenced by the temperature, whereas the degradation of BaP was mainly and positively impacted by the reaction time.

Figure 3 presents the three-dimensional response surface of the degradation Total PAHs (Fig. 2.3a.), Phe (Fig. 2.3b.), BaA (Fig. 2.3c.) and BaP (Fig. 2.3d.) depending on the temperature (factor A) and the concentration of KMnO_4 (factor B) to have a better understanding of the effects of experimental parameters on PAH degradation. Figure 2.4 illustrates the significant influence of the interaction AC (temperature and retention time) and BC (concentration of KMnO_4 and retention time) on the degradation of Phe.

2.5.4 Optimization of the operating conditions for the oxidation of PAHs

To identify the optimal conditions, only the response for which significant mathematical models were obtained can be considered. The optimal operating conditions were determinate based on maximizing the degradation of the total PAHs, Phe, BaA and BaP. Thus, the Expert Design 8.0 proposed numerous solutions (not shown) classified by the order of desirability. The optimal conditions selected were as $[\text{KMnO}_4] = 0.4 \text{ M}$ for 5.5 h at 60°C . Additional assays were conducted in triplicate with the optimized conditions to validate the results. Table 2.8 presents a comparison between the predicted values and the experimental results. According to our experiments, the degradation efficiencies of the total PAHs, Phe, BaA and BaP obtained under the optimal conditions were estimated to be 42.9%, 40.8%, 41.0% and 46.0%, respectively. It seemed that the oxidation process efficiency was slightly over-estimated by the mathematical equations for the degradation of total PAHs, Phe and BaA under the optimal conditions. The

variations between the experimental and predicted values obtained for the degradation of total PAHs, Phe and BaA were approximately 9.3%, 10% and 20%, respectively. This may be due to the heterogeneity and complexity of the matrix (attrition sludge) or to the lower R-squared values, especially for the degradation of Phe and BaA. However, these error values were close to the coefficient of variation obtained for the different models (data not shown). For the degradation of BaP, the experimental and predicted values were similar (error = 5.5%). Generally, the variations between the predicted and experimental PAH degradation yields for the four significant models were close or similar to the CV values of the mathematical models, allowing us to validate the optimal conditions.

Table 2.9 compares the concentration of the 11 PAH compounds present in high concentrations in the PAC before and after KMnO_4 oxidation under optimal conditions. The application of KMnO_4 treatment decreases the concentrations of Fle, Pyr, Chry and BbF from 511 to 316 ± 25 mg/kg, from 351 to 215 ± 22 mg/kg, from 218 to 141 ± 10 mg/kg and from 207 to 106 ± 16 mg/kg, respectively. This oxidation process allowed for the degradation of 38, 39, 36 and 49% of Fle, Pyr, Chry and BbF, respectively. The residual concentrations of PAHs initially present in lower concentrations were as follows: 77.7 ± 4.6 mg Ind[1,2,3cd]P/kg, 85.1 ± 6.3 mg B[g,h,i]P/kg, 27.9 ± 1.7 mg Dib[a,l]P/kg and 49.1 ± 7.32 mg Dib[a,i]P/kg. For these compounds, the oxidation process allowed for the degradation of 35, 41, 60 and 51% of Ind[1,2,3cd]P, B[g,h,i]P, Dib[a,l]P and Dib[a,i]P, respectively. According to these results, the degradation yields obtained for the different PAH compounds ranged from 35 to 60% under the optimal conditions. These low percentages of PAH degradation could be because the amount of oxidant added to the matrix corresponded to $4 \times \text{SOD}$ based on the concentrations of the 27 PAHs listed by MDDELCC. This value did not include the presence of other organic compounds that could react with the KMnO_4 . High contents of organic matter in the soil and therefore in the attrition sludge (12.3%) can consume significant amounts of oxidant during the oxidation process. Chen et al. (2009) found that a strong adsorption of PAHs and the competition with organic matter limited the degradation rate. However, the amount of KMnO_4 added was limited to $4 \times \text{SOD}$ to ensure the economic feasibility of the process.

Another explanation could be the low availability of the PAHs present in the PAC. Lemaire et al. (2013b) showed that the degradation of PAHs was limited due to their low availabilities. The highest PAH degradation rate obtained from spiked soil was 55%, but it reached only 30% in aged soils. Therefore, the addition of a solvent to improve the availability of PAHs may be of interest.

2.5.5 Effects of solvents on PAH oxidation from PAC

Table 2.9 presents the effects of different solvents on PAH oxidation. For the majority of the molecules (Phe, Fle, Pyr, BaA, Chry, BbF and Dib[a,i]P), the use of a solvent improved the degradation compared to the use of KMnO_4 alone. In the presence of hexane (5%), the degradation yields increased from 41 to 59% for Phe, from 38 to 50% for Fle, from 39 to 55% for Pyr, from 41 to 50% for BaA, from 36 to 40% for Chry and from 51 to 71% for Dib[a,i]P. In contrast, the degradation yields of BaP, Ind[1,2,3cd]P, B[g,h,i]P and Dib[a,l]P decreased from 46 to 44%, 35 to 32%, 41 to 32% and 60 to 52%, respectively, when using 5% hexane. According to these results, the addition of a solvent slightly increased the availability and therefore the degradation of some PAH compounds. The previous study of Wang *et al*(2015), showed that, the extraction technology by using hexane as solvent to enhance the removal light PAHs is very effective. According to their results, huge amounts of light PAHs have been extracted, especially; for Phe with removal rates beyond 90%. However, a part of the methanol or hexane might be degraded by KMnO_4 , increasing the amount of oxidant required. Therefore, the addition of a solvent to enhance the availability of PAHs was not efficient enough to compensate for the increase in KMnO_4 required and the decrease in the performance observed for some PAH compounds.

2.6 Conclusions

The efficiency of PAH chemical oxidation from PAC in the presence of KMnO_4 was studied using an experimental design methodology. The separate treatment of PAH molecules by the software produced non-significant models for most of the molecules (Fle, Pyr, Chry, BbF, Ind[1,2,3cd]P, B[g,h,i]P, Dib[a,l]P and Dib[a,i]P), and it was significant only for the degradation of total PAHs, Phe, BaA and BaP.

The BB design highlighted that temperature had a positive effect on the degradation of total PAHs, Phe, BaA and BaP. The concentration of KMnO_4 had a positive effect on the degradation of Phe and BaP, whereas the reaction time impacted the oxidation of total PAHs and BaP. The temperature was the main parameter that influenced the degradation of the total PAHs, Phe and BaA, whereas the degradation of BaP was mainly influenced by the reaction time.

The optimal conditions were defined as $[\text{KMnO}_4] = 0.4 \text{ M}$ for 5.5 h at 60°C . The optimal conditions yielded degradations of 42.9%, 40.8%, 41.0% and 46.0% of the total PAHs, Phe, BaA and BaP, respectively. The oxidation performance of some PAH compounds could be improved by adding a solvent, but this improvement was not efficient enough to compensate for the increased amount of KMnO_4 required and the reduction in the performance observed for some PAH compounds.

According to our results, the optimal oxidation conditions allowed the diminution of the concentration of only two molecules of PAHs among the eleven PAHs compounds followed; indicating that the concentrate could not be considered as non-hazardous after oxidation treatment even if toxicity was reduced. The results of the bench scale studies demonstrated that chemical oxidation of PAHs initially present in highly contaminated samples using permanganate can occur. Our results highlighted that this treatment significantly enhanced the degradation of PAHs and mainly the degradation of high-molecular weight PAHs (with five or six aromatic rings), which were proven to be more recalcitrant to biological degradation. Besides its lower reactivity, the performances of KMnO_4 to degrade PAHs from PAC were better which can be due to its high persistence compared to hydroxyl radicals (very short life) and its lower sensitivity to pH. The application of chemical pre-oxidation can be a promising technique for the remediation of environmental matrices contaminated by recalcitrant PAHs to overcome the recalcitrance of PAHs to biodegradation. However, the performances of the process developed should be enhanced to meet the regulations established by the MDDELCC. The combination of KMnO_4 oxidation with another oxidation process (Fenton) might be of interest to reach the limit

concentration established by MDDELCC. The identity and toxicity of the by-products obtained from permanganate oxidation should also be studied

Acknowledgments

Sincere thanks are extended to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (grant RDCPJ 418167-11) and Tecosol, Inc. for their financial contribution to this study.

Nomenclature

ANOVA	Analysis of variance
BaA	Benzo [a] anthracene
BaP	Benzo [a] pyrene
BBD	Box-Behnken
BbF	Benzo [b] fluoranthene
B[ghi]P	Benzo [g,h,i] perylene
Chry	Chrysene
Dib[a,i]P	Dibenzo [a,i] pyrene
Dib[a,l]P	Dibenzo [a,l] pyrene
ED	Experimental Domain
Fle	Fluoranthene
Ind[1,2,3cd]p	Indeno[1,2,3-cd] pyrene
PAC	PAHs-attrition concentrate
PAHs	Polycyclic aromatic hydrocarbons
Phe	Phenanthrene
Pyr	Pyrene
RSM	Response surface methodology
SOD	Stoichiometric oxidant demand

2.7 References

- Abe, Y., Umemura, T. and Tsunoda, K.I., 2001. Decomposition of phenolic endocrine disrupting chemicals by potassium permanganate. *Nippon Kagaku Kaishi*, (4), pp.239-242.
- Aleboye, A., Olya, M.E. and Aleboye, H., 2009. Oxidative treatment of azo dyes in aqueous solution by potassium permanganate. *Journal of hazardous materials*, 162(2), pp.1530-1535
- Biache, C., Lorgeoux, C., Andriatsihoarana, S., Colombano, S. and Faure, P., 2015. Effect of pre-heating on the chemical oxidation efficiency: implications for the PAH availability measurement in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 286, pp.55-63.
- Bisone, S., Mercier, G. and Blais, J.F., 2013. Decontamination of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from slag-polluted soil. *Environmental Technology*, 34(18), pp.2633-2648.
- Brown, G.S., Barton, L.L. and Thomson, B.M., 2003. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Management*, 23(8), pp.737-740.
- Chen, W., Hou, L., Luo, X. and Zhu, L., 2009. Effects of chemical oxidation on sorption and desorption of PAHs in typical Chinese soils. *Environmental Pollution*, 157(6), pp.1894-1903.
- Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., Cooper, P., Morris, P., Gastonguay, L., Janin, A. and Zaviska, F., 2012. Optimization of copper removal from ACQ-, CA-, and MCQ-treated wood using an experimental design methodology. *Journal of Environmental Engineering*, 139(4), pp.576-587.
- Dash, S., Patel, S. and Mishra, B.K., 2009. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron*, 65(4), pp.707-739.
- Dong, C.H., Xie, X.Q., Wang, X.L., Zhan, Y. and Yao, Y.J., 2009. Application of Box-Behnken design in optimisation for polysaccharides extraction from cultured mycelium of *Cordyceps sinensis*. *Food and Bioproducts Processing*, 87(2), pp.139-144.
- de Silva, P.T.D.S., Da Silva, V.L., de Barros Neto, B. and Simonnot, M.O., 2009. Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2), pp.1269-1273.

- Ferrarese, E., Andreottola, G. and Oprea, I.A., 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), pp.128-139.
- Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., and Camel, V. 2005. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, 59(10), pp 1427-1437.
- Forsey, S. P., Thomson, N. R., and Barker, J. F. 2010. Oxidation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons by permanganate. *Chemosphere*, 79(6), pp 628-636.
- Gan, S., Lau, E.V. and Ng, H.K., 2009. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, 172(2), pp.532-549.
- Joglekar, A.M. and May, A.T., 1987. Product excellence through design of experiments. *Cereal Foods World*, 32(12), p.857.
- Kao, C.M., Huang, K.D., Wang, J.Y., Chen, T.Y. and Chien, H.Y., 2008. Application of potassium permanganate as an oxidant for in situ oxidation of trichloroethylene-contaminated groundwater: a laboratory and kinetics study. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), pp.919-927.
- Khajeh, M., 2009. Optimization of microwave-assisted extraction procedure for zinc and copper determination in food samples by Box-Behnken design. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22(4), pp.343-346.
- Körbahti, B.K., Aktaş, N. and Tanyolaç, A., 2007. Optimization of electrochemical treatment of industrial paint wastewater with response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1), pp.83-90.
- Kumar, A., Prasad, B. and Mishra, I.M., 2008. Optimization of process parameters for acrylonitrile removal by a low-cost adsorbent using Box–Behnken design. *Journal of Hazardous Materials*, 150(1), pp.174-182.
- Lee, B.D. and Hosomi, M., 2001. A hybrid Fenton oxidation–microbial treatment for soil highly contaminated with benz (a) anthracene. *Chemosphere*, 43(8), pp.1127-1132.
- Lemaire, J., Bues, M., Kabeche, T., Hanna, K., and Simonnot, M. O. 2013a. Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), pp 1261-1268.

- Lemaire, J., Laurent, F., Leyval, C., Schwartz, C., Buès, M., and Simonnot, M. O. 2013b. PAH oxidation in aged and spiked soils investigated by column experiments. *Chemosphere*, 91(3), pp 406-414.
- Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Chen, R., Xue, Q., Gao, C., and Sugiura, N. 2010. Optimization of process parameters for electrochemical nitrate removal using Box–Behnken design. *Electrochimica Acta*, 56(1), pp 265-270.
- Lundstedt, S., Persson, Y., and Öberg, L. 2006. Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere*, 65(8), pp 1288-1294.
- Mocellin, J., Mercier, G., Morel, J.L., Blais, J.F., and Simonnot, M.O. 2016. Factors influencing the Zn and Mn extraction from pyrometallurgical sludge in the steel manufacturing industry. *Journal of Environmental Management*, 15, pp 48-54
- Mouton, J., Mercier, G., and Blais, J. F. 2010. Laboratory-scale flotation process for treatment of soils contaminated with both PAH and lead. *Journal of Environmental Engineering*, 136(10), pp 1063-1074.
- Mulligan, C. N., Yong, R. N., and Gibbs, B. F. 2001. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology*, 60(1), pp 371-380.
- Nielsen, G. 2001. Traitement physique de sols contaminés par des HAP et retraitement des concentrés de HAP pour valoriser les sols, M.Sc. Thesis, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec (Quebec), Canada, 144 p.
- O'Mahony, M. M., Dobson, A. D., Barnes, J. D., and Singleton, I. 2006. The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere*, 63(2), pp 307-314.
- Petavy, F., Ruban, V., and Conil, P. 2009. Treatment of stormwater sediments: Efficiency of an attrition scrubber–laboratory and pilot-scale studies. *Chemical Engineering Journal*, 145(3), pp 475-482.
- Ranc, B., Faure, P., Croze, V. and Simonnot, M.O., 2016. Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of hazardous materials*, 312, pp.280-297.
- Simonnot, M.O. and Croze, V. 2012. Traitement des sols et nappes par oxydation chimique in situ. *Techniques de l'ingénieur*, report n° J3 983, Paris, France, 14 p.

- Stražičar, J., and Sešelj, A. 1999. Attrition as a process of comminution and separation. *Powder Technology*, 105(1), pp 205-209.
- Taillard, V. 2010. Démonstration à l'échelle pilote d'un procédé d'extraction simultanée des HAP et du plomb, M.Sc. thesis, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec (Quebec), Canada, 306 p.
- USEPA, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), United States Environmental Protection Agency, 2008, Available at the following address: <https://archive.epa.gov/epawaste/hazard/wastemin/web/pdf/pahs.pdf> (accessed on 03.05.2016).
- Usman, M., Faure, P., Ruby, C., and Hanna, K. 2012. Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils. *Chemosphere*, 87(3), pp 234-240.
- Wang, W., Liu, G., Shen, J., Chang, H., Li, R., Du, J., Yang, Z. and Xu, Q., 2015. Reducing polycyclic aromatic hydrocarbons content in coal tar pitch by potassium permanganate oxidation and solvent extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(3), pp.1513-1521.
- Wild, S. R., and Jones, K. C. 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, 88(1), pp 91-108.
- Xu, X.R., Li, H.B., Wang, W.H. and Gu, J.D., 2005. Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate. *Chemosphere*, 59(6), pp.893-898.
- Yetilmezsoy, K., Demirel, S., and Vanderbei, R. J. 2009. Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by *Pistacia vera* L.: Box–Behnken experimental design. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1), pp 551-562.
- Zaviska, F., Drogui, P., Blais, J. F., Mercier, G., and Lafrance, P. 2011. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular anode electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2), pp 1499-1507.

2.8 Figure caption List

- Figure 2.1 Schema of successive attrition processes (Nielsen, 2001).
- Figure 2.2 Comparison of actual and predicted values defined for the degradation of total PAHs (a.), Phe (b.), BaA (c.) and BaP (d.) from PAC.
- Figure 2.3 Effect of temperature and KMnO_4 concentration onto the degradation of total PAHs (a.), Phe (b.), BaA (c.) and BaP (d.) using a 3D response surface after 4 h of reaction
- Figure 2.4 Phe degradation as a function of temperature and retention time with concentration of KMnO_4 fixed at 0.25 M (a.) and as a function of KMnO_4 concentration and retention for a temperature of 40°C (b.)

2.9 Table caption list

- Table 2.1 Experimental domain studied for the optimization of PAH degradation from PAC using RSM.
- Table 2.2 Physical and chemical characteristics of the PAC.
- Table 2.3 Concentrations of PAH (mg/kg) in PAC.
- Table 2.4 Influence of the solid/liquid ratio on the degradation of total PAH by KMnO_4 oxidation ($T = 20^\circ\text{C}$, $[\text{KMnO}_4] = 0.2 \text{ M}$, $t = 3 \text{ h}$).
- Table 2.5 Box Behnken experimental design and PAH degradation yields (%) obtained from the PAC (S/L ratio = 30% (w/v)).
- Table 2.6 Results from ANOVA for Response Surface Quadratic Model for the degradation of total PAHs, Phe, BaA and BaP from PAC.
- Table 2.7 Significance of mathematical models and influencing factors for the degradation of total PAHs, Phe, BaA and BaP from PAC according to experimental design.
- Table 2.8 Comparison of the degradation yields predicted by the software versus the degradation yields obtained experimentally for total PAHs, Phe, BaA and BaP.
- Table 2.9 Effect of solvent on the efficiency of PAH oxidation.

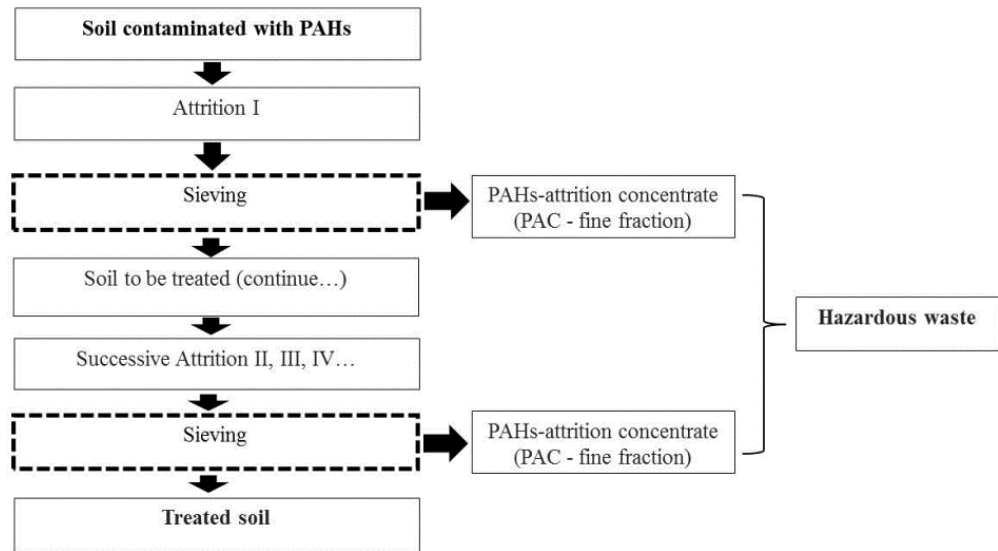
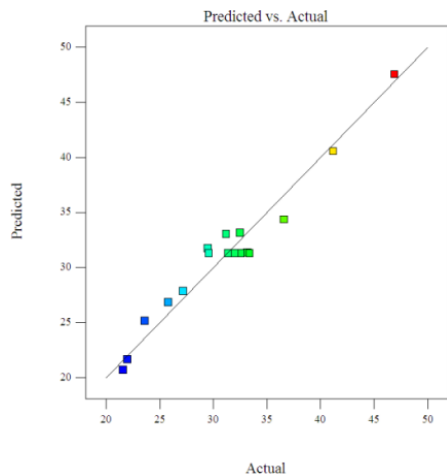


Figure 2-1 Schema of the successive attrition processes (Nielsen, 2001)

Design-Expert® Software
Total PAHs degradation (%)

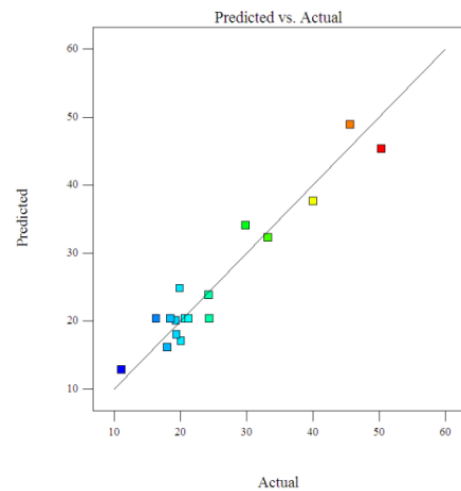
Color points by value of
Total PAHs degradation (%):
46.9
21.6



a.

Design-Expert® Software
Phe degradation (%)

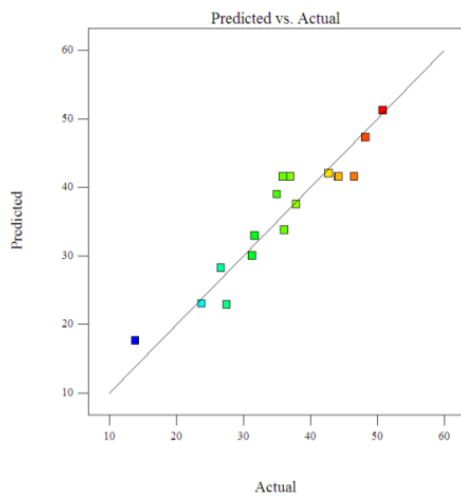
Color points by value of
Phe degradation (%):
50.3798
11.1158



b.

Design-Expert® Software
BaA degradation(%)

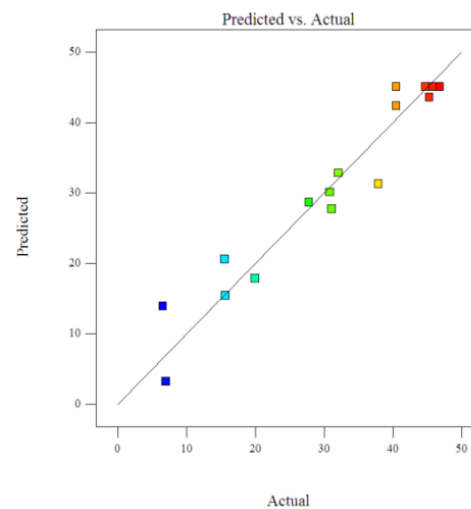
Color points by value of
BaA degradation(%):
50.845
13.8352



c.

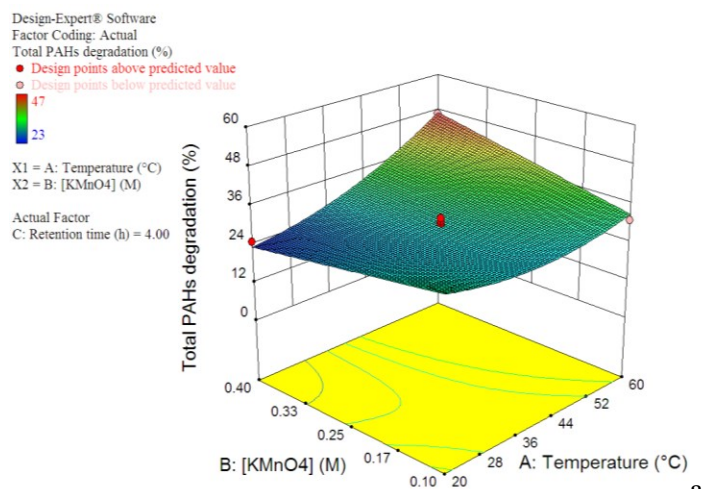
Design-Expert® Software
BaP degradation (%)

Color points by value of
BaP degradation (%):
46.8241
6.52872

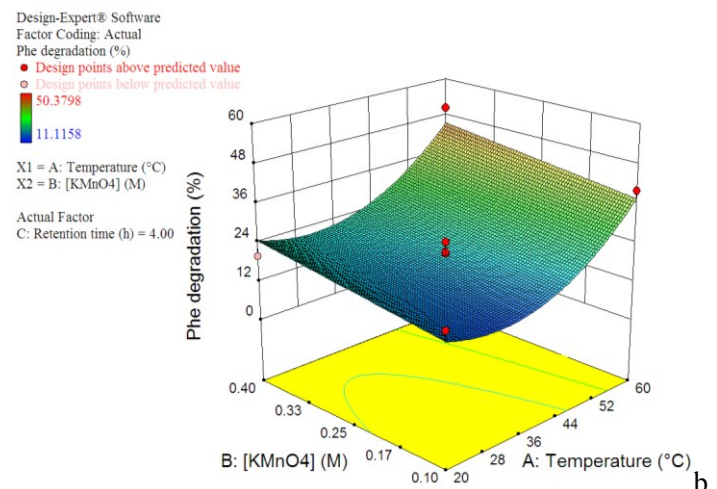


d.

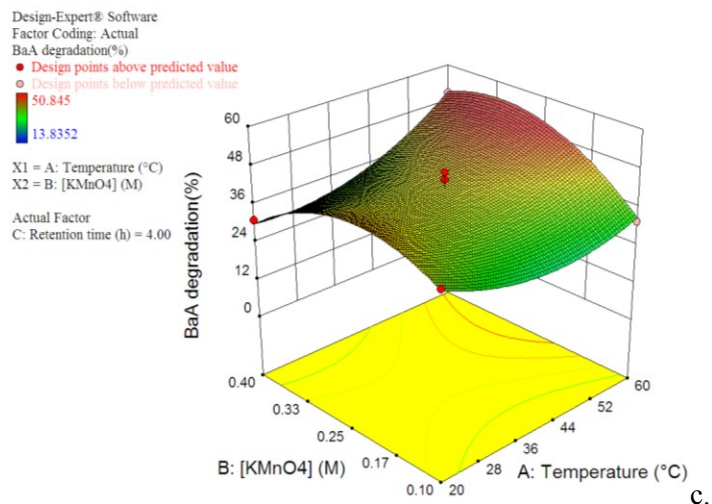
Figure 2-2 Comparison of actual and predicted values defined for the degradation of total PAHs (a.), Phe (b.), BaA (c.) and BaP (d.) from PAC



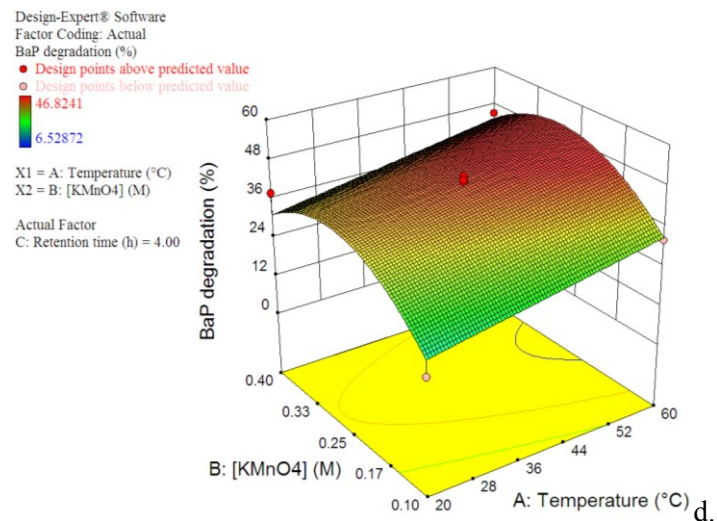
a.



b.



c.



d.

Figure 2-3 Effect of temperature and KMnO₄ concentration onto the degradation of total PAHs (a.), Phe (b.), BaA (c.) and BaP (d.) using a 3D response surface after 4 h of reaction

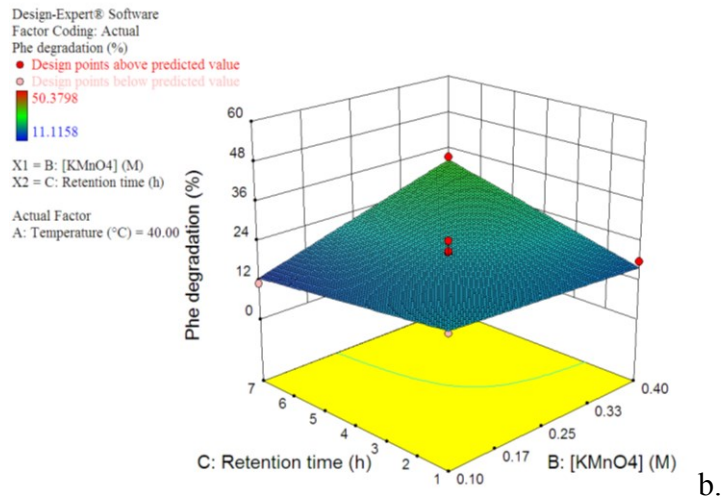
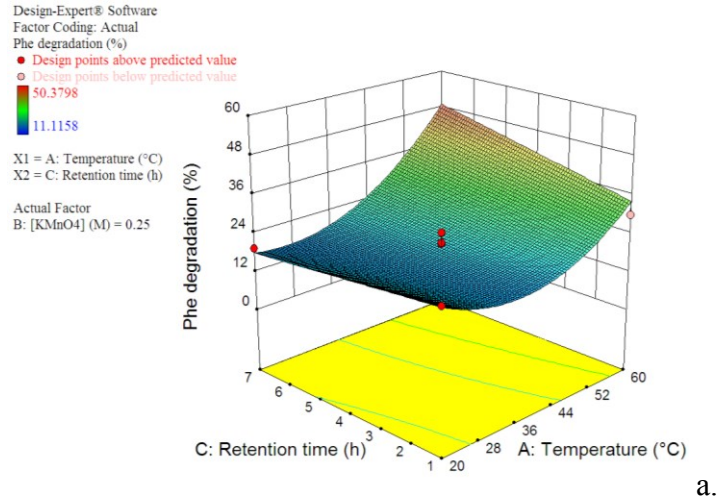


Figure 2-4 Phe degradation as a function of temperature and retention time with concentration of KMnO₄ fixed at 0.25 M (a.) and as a function of KMnO₄ concentration and retention for a temperature of 40°C (b.)

Table 2.1 Experimental domain studied for the optimization of PAH degradation from PAC using RSM

Factor	Unit	Experimental domain		
		Minimum value (-1)	Maximum value (+1)	Middle value (0)
A: Temperature	°C	20.0	60.0	40.0
B: [KMnO ₄]	M	0.10	0.40	0.25
C: Reaction time	hours	1.00	7.00	4.00

Table 2.2 Physical and chemical characteristics of the PAC

Parameters	Value
pH	7.50
Organic matter (%)	5.20
Carbon (%)	12.3
Hydrogen (%)	0.60
Azote (%)	0.22
Sulfur (%)	0.13
Aluminium (Al) (ppm)	694
Cation Exchange Capacity (CEC) (meq/100 g)	60.7

Table 2.3 Concentrations of PAH (mg/kg) in PAC

Name	Abreviation	Concentration (mg/kg)	Compound followed
Naphthalene	Nap	9.40	
2-Methyl Naphthalene	2-MNap	3.88	
1-Methyl Naphthalene	1-MNap	4.46	
1,3-Dimethylnaphthalene	1,3-MNap	6.22	
Acenaphthylene	Acyl	4.06	
Acenaphtene	Ace	33.6	
2,3,5-Trimethyl Naphthalene	2,3,5-MNap	0.90	
Fluorene	Flu	35.3	
Phenanthrene	Phe	340	√
Anthracene	Ant	69.9	
Fluoranthene	Fle	511	√
Pyrene	Pyr	351	√
Benzo [c] phenanthrene	BcP	29.5	
Benzo [a] anthracene	BaA	218	√
Chrysene	Chry	219	√
Benzo [b] fluoranthene	BbF	207	√
Benzo [j] fluoranthene	BjF	98.8	
Benzo [k] fluoranthene	BkF	114	
7,12-Dimethylbenzo[a]anthracene	DMBA	1.63	
Benzo [a] pyrene	BaP	202	√
3-Methylcholanthrene	3-MC	13.8	
Indeno [1,2,3-cd] pyrene	Ind[1,2,3cd]P	119	√
Dibenzo [a,h] anthracene	Dib[a,h]A	47.1	
Benzo [g,h,i] perylene	B[g,h,i]P	143	√
Dibenzo [a,l] pyrene	Dib[a,l]P	69.8	√
Dibenzo [a,i] pyrene	Dib[a,i]P	101	√
Dibenzo [a,h] pyrene	Dib[a,h]P	21.2	
Total		2 975	

Table 2.4 Influence of the solid/liquid ratio on the degradation of total PAHs by KMnO_4 oxidation ($T = 20^\circ\text{C}$, $[\text{KMnO}_4] = 0.2 \text{ M}$, $t = 3 \text{ h}$)

Solid/liquid ratio (% w/v)	5.0	10	20	30
Degradation yield (%)	49.2 ± 2.4	30.3 ± 1.0	39.2 ± 7.3	38.9 ± 7.9
Quantity of PAHs removed (mg)	4.83 ± 0.24	5.87 ± 0.22	15.4 ± 2.9	22.8 ± 4.7

Table 2.5 Box Behnken experimental design and PAH degradation yields (%) obtained from the PAC (S/L ratio = 30% (w/v))

Run	Parameters			Degradation yield (%)											
	A*	B*	C*	PAH	Phe	Flu	Pyr	BaA	Chry	BbF	BaP	Ind[1,2,3cd]P	B[g,h,i]P	Dib[a,l]P	Dib[a,i]P
1	60	0.25	1.0	37	30	27	25	43	65	40	31	51	37	40	36
2	60	0.40	4.0	47	50	50	35	51	45	40	45	65	54	45	50
3	40	0.25	4.0	29	16	24	29	36	24	27	45	47	5	78	44
4	40	0.25	4.0	30	21	28	32	37	24	26	47	26	6	62	47
5	40	0.10	7.0	31	11	18	54	28	25	24	20	31	50	3	63
6	20	0.25	7.0	28	19	31	22	35	32	28	31	21	18	59	11
7	40	0.25	4.0	32	24	29	32	47	20	25	41	45	4	75	46
8	40	0.25	4.0	28	21	5	30	44	21	30	45	43	21	35	39
9	40	0.25	4.0	31	19	26	35	44	24	26	46	37	5	70	43
10	20	0.25	1.0	23	24	8	3	36	19	30	16	39	35	65	23
11	60	0.25	7.0	42	46	41	34	48	39	43	41	44	40	41	32
12	20	0.10	4.0	21	20	18	1	38	17	37	16	21	20	51	31
13	40	0.40	1.0	26	18	23	26	24	18	26	7	38	34	49	43
14	40	0.10	1.0	24	19	21	23	14	15	15	7	53	36	39	26
15	60	0.10	4.0	31	40	20	17	32	39	35	32	53	9	15	34
16	20	0.40	4.0	25	20	9	1	31	34	32	38	44	40	36	46
17	40	0.40	7.0	31	33	18	14	27	32	29	28	56	53	19	57

* A: Temperature, B: [KMnO₄], C: reaction time.

Table 2.6 Results from ANOVA for Response Surface Quadratic Model for the degradation of total PAHs, Phe, BaA and BaP from PAC

Response	Source	Sum of square	df*	Mean square	F value	Pr>F	Conclusion
Total PAHs	Model	587	6	97.7	36.3	<0.0001	Significant
	Residual	24.2	9	2.69			
	Lack of fit	14.2	5	2.84	1.14	0.46	Not Significant
	Pure error	10.0	4	2.50			
Phe	Model	1750	6	292	20.9	< 0.0001	Significant
	Residual	140	10	14.0			
	Lack of fit	103	6	17.2	1.88	0.2818	Not Significant
	Pure error	36.7	4	9.16			
BaA	Model	1350	7	193	11.1	0.0009	Significant
	Residual	157	9	17.4			
	Lack of fit	65.8	5	13.2	0.58	0.7211	Not Significant
	Pure error	91.2	4	22.8			
BaP	Model	2889	5	578	34.1	< 0.0001	Significant
	Residual	187	11	17.0			
	Lack of fit	163	7	23.3	3.97	0.1003	Not Significant
	Pure error	23.5	4	5.87			

Fle, Pyr, Chry, BbF, Ind(1.2.3 cd)P, B(g.h.i)P, Dib(a.l)P, Dib(a.i)P: Mathematical models Not Significant

* df : degree of freedom.

Table 2.7 Significance of mathematical models and influencing factors for the degradation of total PAHs, Phe, BaA and BaP from PAC according to experimental design

Responses	Model - Conclusion	Influencing factors	R ² Values			
			R-Squared	Adj R-Squared	Pred R-Squared	Adeq Precision
Total PAHs	Significant	A, C, AB, A ²	0.96	0.93	0.81	22.0
Phe	Significant	A, B, AC, BC, A ²	0.93	0.88	0.74	15.0
BaA	Significant	A, AB, A ² , B ² , C ²	0.90	0.82	0.70	11.7
BaP	Significant	A, B, C, B ² , C ²	0.94	0.91	0.82	17.1

A: Temperature, B: [KMnO₄], C: reaction time.

Table 2.8 Comparison of the degradation yields predicted by the software versus the degradation yields obtained experimentally for total PAHs, Phe, BaA and BaP

	Total PAHs	Phe	BaA	BaP
Predicted degradation yield (%)	47.3	45.4	51.2	43.6
Experimental degradation yield (%)	42.9 ± 5.3	40.8 ± 6.0	41.0 ± 6.5	46.0 ± 4.6
Error (%)	9.30	10.1	19.9	5.5

Table 2.9 Effect of solvent on the efficiency of PAH oxidation

Residual concentrations of PAHs in PAC (mg/kg)	Initial	KMnO₄ Without solvent	KMnO₄ + Solvent			
			MeOH 5%	MeOH 20%	Hexane 5%	Hexane 20%
Phe	340 ± 11	201 ± 20	226 ± 17	159 ± 7	139 ± 15	135 ± 32
Fle	511 ± 13	316 ± 25	342 ± 7	329 ± 9	255 ± 10	285 ± 39
Pyr	351 ± 15	215 ± 22	234 ± 9	228 ± 6	158 ± 10	172 ± 24
BaA	218 ± 6	129 ± 14	148 ± 10	146 ± 2	109 ± 8	117 ± 8
Chry	218 ± 14	141 ± 10	172 ± 6	170 ± 2	130 ± 9	145 ± 16
BbF	207 ± 12	106 ± 16	155 ± 9	152 ± 3	102 ± 4	121 ± 14
BaP	202 ± 13	109 ± 9	143 ± 4	151 ± 3	114 ± 9	122 ± 7
Ind[1,2,3 cd]P	119 ± 5	77.7 ± 4.6	109 ± 1	113 ± 2	87.1 ± 4.8	97.6 ± 9.1
B[g,h,i]P	143 ± 14	85.1 ± 6.3	123 ± 2	128 ± 3	96.6 ± 5.8	110 ± 10
Dib[a,l]P	69.8 ± 10.7	27.9 ± 1.7	57.9 ± 7.5	54.0 ± 5.5	33.6 ± 0.3	45.7 ± 3.7
Dib[a,i]P	101 ± 20	49.1 ± 7.3	49.6 ± 0.5	53.7 ± 8.1	29.4 ± 0.3	40.1 ± 0.3

3 CHAPITRE III

Oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques à partir des concentrés, issus du procédé de décontamination des sols pollués par attrition, en utilisant le réactif de Fenton et le permanganate

Polycyclic aromatic hydrocarbon oxidation from concentrates issued from an attrition process of polluted soil using the Fenton reagent and permanganate

Revue : Water Air and Soil Pollution

Soumis le 11 Aout 2016

Auteurs:

Malika Bendouz: **Étudiante au Doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email:**

malika.bendouz@ete.inrs.ca

Justinne Dionne: **Etudiante en Maitrise, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email:**

justine.dionne@ete.inrs.ca

Lan Huong Tran: **Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax : (418) 654-2600, email:**

lan.huong.tran@ete.inrs.ca

Lucie Coudert: **Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-3793, Fax: (418) 654-2600, email:**

lucie.coudert@ete.inrs.ca

Guy Mercier: **Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email:**

guy.mercier@ete.inrs.ca

Jean-François Blais: **Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2575, Fax: (418) 654-2600, email:**

blaisjf@ete.inrs.ca

Note

L'étudiante est le premier auteur de cet article. Toutes les manipulations, le traitement des données ainsi que la rédaction ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des autres co-auteurs. Les analyses des HAP ont été réalisées avec le support de Lan Huong Tran.

Modifications exigées par le comité de lecture de la revue

Les commentaires des réviseurs n'ont pas encore été reçus.

3.1 Résumé

Cette étude a été menée afin de déterminer les conditions optimales pour la dégradation des HAP dans les boues d'attrition fortement contaminées en utilisant le procédé d'oxydation Fenton ou la combinaison successive de permanganate (KMnO_4) et de Fenton. Les paramètres suivants ont été étudiés pour optimiser le processus d'oxydation de Fenton: la dose des réactifs en fonction de la demande stoechiométrique d'oxydant (DSO), la manière d'ajout des réactifs et le rapport solide/liquide (S/L). Les résultats ont montré que les conditions suivantes ont été optimales: solides totaux = 30%, 7.5 fois DSO, le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10$, et ajouté en cinq sous-doses sur 60 min, ce qui a permis la dégradation de 43% du total de 27 HAP dans les boues d'attrition. Deux procédés d'oxydation successifs de Fenton et de KMnO_4 ont également été testés. La dégradation des HAP par le procédé séquentiel de Fenton suivi du KMnO_4 (ou KMnO_4 suivi par Fenton) était plus élevée que lors de l'utilisation d'un seul réactif (Fenton ou KMnO_4), permettant ainsi d'atteindre un taux d'abattement de 71% du total des 27 HAP. Il apparaît que le traitement séquentiel est une méthode viable pour une dégradation importante des 27 HAP dans les concentrés de HAP (valeur $t > 2,77$).

Mots clés: Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP); Fenton, Oxydation par permanganate; Boues d'attrition; Dégradation

3.2 Abstract

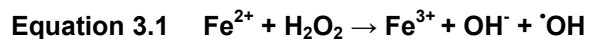
This study was conducted to determine the optimal conditions for PAH degradation from highly contaminated attrition sludge (PAC) using a Fenton process or successive permanganate (KMnO₄) oxidation and Fenton processes. The following parameters were studied to optimize the Fenton oxidation process: the amounts of reactants based on the stoichiometric oxidant demand (SOD), the reactant addition protocol and number of doses, and the solid/liquid ratio (S/L). The results showed that the following conditions were optimum, TS = 30%, 7.5 times SOD, H₂O₂/Fe²⁺ ratio = 10, added five times during 60 min, which allowed the degradation of 43% of total 27 PAHs from the PAC. Successive Fenton and KMnO₄ oxidation processes were also tested. PAH degradation using a sequential Fenton process followed by KMnO₄ oxidation (or KMnO₄ followed by Fenton) was higher than for the use of Fenton or KMnO₄ treatment alone. Up to 71% of the total 27 PAHs were degraded when using a combination of both processes. It appeared that the sequential treatment is a viable method for the significant degradation of 27 PAHs from PAC (*t*-value > 2.77).

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Fenton; Permanganate oxidation; Attrition sludge; Degradation

3.3 Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic compounds that are ubiquitous in the environment but non-essential for the growth of plants, animals or humans. Several PAHs have a hazardous carcinogenic and mutagenic potential (CCME 2008). These compounds are generated by the incomplete combustion of organic matter (Richter and Howard 2000). The main sources of PAHs are anthropogenic and include petroleum refineries, the combustion of refuse, oil/gasoline spills, tobacco smoke, and coke production (Bansal and Kim 2015). The presence of environmental PAHs can also be due to forest fires, which are the major natural source of PAHs in Canada (Government of Canada 1994). PAH compounds are characterized by their low solubility in water, low volatility and a high molecular weight, which explains their environmental persistence. Indeed, more than 90% of the PAHs accumulate in the soil (Gocht et al. 2007).

Increasing worldwide PAH contamination of soil has encouraged the development and application of various remediation processes (i.e., biological, thermal, physical and chemical). Several technologies that have been applied to the remediation of PAH-contaminated soil have been described by Gan et al. (2009). Among these processes, soil washing or attrition using a surfactant is a simple and effective method used to remove PAHs from contaminated soil (Bisone et al. 2013; Mouton et al. 2009, 2010). The attrition allows the separation of the contaminated fractions from the uncontaminated coarse fractions and therefore, the PAHs become concentrated in a smaller volume of solids, known as PAH-attrition concentrates (PAC). PAC are considered hazardous waste, and their disposal costs can be very high (Nielsen 2011). Consequently, PAC must be treated using PAH degradation processes to reduce their concentrations to allow disposal in a landfill and reduce the cost related to management. Due to the recalcitrance of PAHs and their resistance to biological breakdown, advanced oxidation processes (AOPs) are an interesting option because of their ability to rapidly oxidize a wide range of organic compounds including PAHs (Rubio-Clemente et al. 2014). AOPs, which include O_3/H_2O_2 , UV/O_3 , UV/H_2O_2 and H_2O_2/Fe^{2+} etc. are based on the production of the hydroxyl radical in an aqueous solution, which is a very powerful oxidant that can oxidize a wide range of organic compounds containing one or more double bonds. The Fenton process is an AOP that consists of the use of a mixture of H_2O_2 and ferrous ions Fe^{2+} to produce hydroxyl radical ($\cdot OH$), as described by Equation 3.1.



The hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) is highly oxidative ($E_0 = 2.80$ mV) and is considered the second strongest oxidant after fluorine ($E_0 = 3.03$ mV). It is not selective, but its rate constant is on the order of $10^6 - 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and it can degrade organic compounds 10^6 to 10^{12} times more quickly than ozone (Babuponnusami and Muthukumar 2014). Fenton oxidation has been successfully applied to treat wastewater from various industries, including the production of chemicals, pharmaceutical products, textile, food, pulp and paper, cork processing and landfilling (Bautista et al. 2008). Fenton oxidation of PAHs has also been tested for the degradation of the PAHs present in a solid matrix (Silva et al. 2009; Ferrarese et al. 2008; Jonsson et al. 2007; Rivas 2006; Watts et al. 2002).

The performance of PAH degradation via Fenton reagents depends on various factors such as the pH, the temperature and the concentration of both the hydrogen peroxide and the ferrous ions. The pH is a crucial parameter that affects the performance of the Fenton process. Several authors have stated that the optimal pH for the Fenton process is in the range of pH 2 - 3 (Bautista et al. 2007; Kavitha et al. 2004; Perez et al. 2002; Tambosi et al. 2006). According to Aygun et al. (2012), an increase of the temperature had a positive effect on the Fenton reaction kinetics.

The amount of H_2O_2 required to completely degrade an organic contaminant has to be fixed according to the initial concentration of the pollutant. Usually, an amount of oxidant corresponding to the theoretical stoichiometric oxidant demand (SOD) is used to degrade the contaminant. The H_2O_2 concentration is one of the most important factors that should be considered to ensure that the Fenton process will be effective (Silva et al. 2009). In fact, the concentration of H_2O_2 plays a dual role in the Fenton process performance. Indeed, an increase in the amount of H_2O_2 used enhances the degradation efficiency, whereas a negative effect, due to the scavenging of the hydroxyl radicals generated, is observed if concentration of H_2O_2 applied is too high (Homem et al. 2009). Therefore, the molar ratio $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ must be optimized. The best process efficacy was achieved with a $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ molar ratio of 10/1 (Kulik et al. 2008; Marti et al. 2003).

The Fenton process is often combined with other decontamination processes to degrade PAHs such as physical-Fenton (Lundstedt et al. 2006; Saxe et al. 2000) or biological-Fenton (Kulik et al. 2006; Valderrama et al. 2009). According to a study carried out by Ferrarese et al. (2008),

H₂O₂ can also be combined with other oxidants such as persulfate and permanganate to improve PAH degradation in sediments. The initial total PAH concentration in sediment samples was about 2 800 mg kg⁻¹ (light PAH contamination = 1 600 mg kg⁻¹ and heavy PAH contamination = 1 200 mg kg⁻¹), and the removal of total PAHs carried out with 50 mM of each oxidant per 30 g of sediment sample was 74% for permanganate with hydrogen peroxide and 92% for activated sodium persulfate with hydrogen peroxide.

Potassium permanganate (KMnO₄) is one of the most commonly used oxidants. This compound has a high oxidation potential ($E_0 = 1.7 \text{ V}$) and easily decomposes to form the reactive permanganate ion (MnO₄⁻) (Huling and Pivetz 2006). According to several authors, permanganate seems to be effective for the PAH degradation in contaminated soil with a removal yield reaching 72.1% for BaP ([BaP] initial = 63 mg kg⁻¹) (Brown et al. 2003) and 70% for 16 PAHs ([16 PAHs] initial = 1 551 mg kg⁻¹) (Lemaire et al. 2013a). Waddell et al. (2003) reported that the use of both Fenton and permanganate reagents could facilitate the oxidation of organic compounds present in both the aqueous and non-aqueous phase. The combination of Fenton and permanganate seemed to be an effective method to reduce PAH contamination and achieve optimal degradation.

The main objective of this study was to evaluate the degradation of PAH compounds initially present in PAC via Fenton oxidation. The effects of various operating parameters (H₂O₂ concentration, total solid concentration) on PAH degradation were examined. The H₂O₂ and Fe²⁺ addition protocol (one single addition of a large amount or the successive addition of smaller amounts) was also investigated to improve the performances of the Fenton process. Subsequently, the combination of Fenton oxidation and permanganate was tested to enhance PAH degradation from PAC.

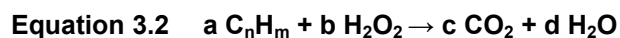
3.4 Materials and methods

3.4.1 Preparation and characterization of the PAH-attrition concentrate (PAC)

The PAH-attrition concentrate used in this study was obtained from an attrition process developed by (Taillard 2010) conducted in the presence of surfactant on a contaminated soil collected in the province of Quebec (Canada). At the end of the attrition process, the decontaminated soil was sieved and the aqueous solution was allowed to settle for one hour before a solid/liquid separation was done to collect the attrition sludge (PAC). Approximately 30 kg of PAC were collected and dried at 55°C for 24 h. The dried PAC was ground using a porcelain mortar and pestle and homogenized.

3.4.2 Determination of the stoichiometric oxidant demand

The concentration of H₂O₂ used in these experiments was determined based on the stoichiometric amount of H₂O₂ required to oxidize each PAH compound initially present in the PAC, as described in Equation 3.2 (Kulik et al. 2006), which shows that the oxidation of the PAHs (C_nH_m) leads to the production of CO₂ and H₂O.



Where a, b, c and d are the coefficients of the reactants and products.

Based on the concentration of each PAH compound initially present in the PAC and the coefficients of the oxidant and each PAH compound defined in Equation 2, the stoichiometric oxidant demand (SOD) was calculated using Equation 3.3 (Lemaire et al. 2013a,b).

Equation 3.3 $SOD = MM_{\text{oxidant}} * \sum ([PAH_i] * S_i / MM_{PAH_i})$

Where:

SOD: Stoichiometric oxidant demand (mg kg⁻¹ dry soil);

MM_{oxidant}: Molar mass of the oxidant (g mol⁻¹);

MM_{PAH_i}: Molar mass of each PAH (g mol⁻¹);

[PAH_i]: Initial concentration of each PAH (mg kg⁻¹ dry soil);

S_i: Stoichiometric coefficient of PAH in the reaction between the oxidant (b) and PAH (a) (S_i = b/a).

The calculated SOD corresponded to the use of 16 g of H₂O₂ to oxidize the PAHs present in 1 kg of dry PAC. The oxidant amounts chosen in these experiments corresponded to 0.75 - 3.75 - 7.5 and 15 times the SOD defined earlier (16 g of H₂O₂ per kg of dry PAC).

3.4.3 Experimental procedure (chemical oxidation)

All experiments were performed on a laboratory scale in a batch mode. Assays were conducted to determine the effects of various parameters on the performance of the Fenton process alone, or in combination with permanganate, for the oxidation of the PAHs initially present in the PAC. All the experiments were performed in triplicate. After the treatment of the PAC using the Fenton process alone or a combination of permanganate treatment and the Fenton process, the solids and liquids were separated by filtration through a G6-filter (porosity = 1.5 μm). The solid phase was dried at 55°C before the residual PAHs were extracted to determine the efficiency of the treatment process.

3.4.3.1 Fenton treatment process

All experiments were carried out in 500 mL-capacity reactors. The desired amount of PAC was prepared with tap water. The initial pH was adjusted to pH = 2-3 using a sulfuric acid solution (50%, v/v) (ACS grade, Fisher, Canada). After the pH adjustment, the required amount of hydrogen peroxide (H₂O₂, ACS grade, 31.4% (v/v), Fisher, Canada) and of a FeSO₄·7H₂O (1 M) solution of at pH = 2.0 (Laboratoire Mat, Quebec, Canada) was added. The H₂O₂/Fe²⁺ molar ratio was fixed at 10/1 for all experiments. In all experiments, the final volume was completed to

200 mL and the experiment was conducted with stirring at 250 rotations per minute (rpm) for 1 h. The temperature was fixed at 40°C and controlled using a temperature-controlled bath.

3.4.3.2 Permanganate process

All experiments that employed the Fenton and permanganate processes were carried out in 500 mL-capacity reactors. The operating conditions used for the permanganate process were as follows: $[\text{KMnO}_4] = 0.4 \text{ M}$, Total solids = 30% (w/v), $T = 60^\circ\text{C}$ and a reaction time = 5.5 h. These conditions were determined in a previous study (Chapter- (Bendouz et al. 2016)).

3.4.4 Determination of the optimal operating conditions

The first series of experiments (Series 1) was performed to select the most appropriate amount of reagent that produced the best PAH degradation. Four amounts of oxidant were tested (0.75 - 3.5 - 7.5 and 15 times the SOD) in a single addition. The required amount of H_2O_2 was added to the pulp in a single addition. Then, the $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 M, $\text{pH} = 2.0$) solution was added to initiate the Fenton reaction.

The second series of assays (Series 2) was conducted to determine the most appropriate manner to add the reagents (a single addition of the desired amount or several additions of smaller amounts until the desired amount was reached). Indeed, the reaction between H_2O_2 and Fe^{2+} is very fast and the life time of the hydroxyl radical is very short (Louit 2005). Therefore, the reagent addition protocol was varied in this series of experiments as follows:

- One addition of the desired amount of both reagents at the beginning of the reaction;
- Progressive addition using a pipette (2, 3, 5 and 10 doses) performed during 60 min; and
- Progressive addition using a pump with a fixed rate (0.2, 0.3, 0.5 and 1.0 mL/min) performed during 60 min.

The total amount of reagents used was defined according to the results obtained from the first series of experiments (Series 1).

The third series of assays (Series 3) consisted of the determination of the optimum amount of total solid (TS) that should be used to optimize the performances of the Fenton oxidation process. The solid/liquid ratios tested varied from 10 to 40% (w/v). The experiments were

conducted using the optimal amount of reagents and the most appropriate manner of addition, which was determined by the Series 1 and 2 experiments.

3.4.5 Combination of permanganate treatment and Fenton process

In these experiments, the treatment was carried out in successive steps. The combination of Fenton process and permanganate treatment was studied to determine its efficiency to degrade PAHs in PAC, as follows:

- Fenton (a) ± KMnO₄ (b): The first step consisted of the Fenton process using the optimal conditions determined in section 3.4.4. At the end of the Fenton process, the solid was separated from the liquid by centrifugation and then treated with permanganate.
- KMnO₄ (a') ± Fenton (b'): this series of assays started with the permanganate oxidation followed by the Fenton process.

3.4.6 Analytical techniques

3.4.6.1 Operating parameters

The particle size distribution was measured using a Laser Particle Size Analyzer (Partica Laser Scattering LA-950V2, Tokyo, Japan). The physical and chemical characteristics of the PAC sample were determined by the Agri-Direct Laboratory (Montréal, QC, Canada).

The pH was measured with a pH meter (Fisher Acumet, model 915) equipped with a double junction Cole-Palmer electrode with an Ag/AgCl reference cell, and the ORP (oxidation/reduction potential) was measured at the end of each reaction using a platinum electrode.

3.4.6.2 Extraction and analysis of PAHs

The initial and residual PAH concentrations present in the PAC were determined using a gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS Perkin Elmer, model Clarus 500) equipped with a column type DB-50 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) after a solid/liquid extraction performed on 5 g of dry soil in the presence of 25 mL of dichloromethane in an ultrasonic bath for 30 min. Before the solid/liquid extraction, the recovery standards Pyrene-D10 and Chrysene-D12 were added to the PAC sample to confirm the adequacy of the solid/liquid extraction process. The extraction solution was purified using silica before storage in hermetically sealed vials at -4°C until

analysis. External calibrations were performed at the beginning of each series of measurements with a standard solution containing a mixture of 27 PAHs (AccuStandard, USA).

3.4.7 Statistical analysis

Student's *t*-test was used to assess whether the effects of the different variables studied significantly affected the PAH degradation. Experiments were performed in triplicate ($n = 3$) with different amounts of H₂O₂, oxidant addition protocols or S/L ratios to determine their effects on PAH degradation. The mean and the standard deviation were calculated for each series of experiments performed under the same conditions (triplicates). The mean values (\bar{Y}_a and \bar{Y}_b) were used to determine a normalized value (t-value) according to the Equations 3.4 and 3.5 (Coudert et al. 2014).

$$\text{Equation 3.4} \quad t(n_a + n_b - 2) = \frac{\bar{Y}_a - \bar{Y}_b}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_b}}}$$

$$\text{Equation 3.5} \quad S_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_a} (Y_{a,z} - \bar{Y}_a)^2 + \sum_{i=1}^{n_b} (Y_{b,z} - \bar{Y}_b)^2}{n_a + n_b - 2}$$

Where:

n_a and n_b : The number of assays of each series (in this study: $n_a = n_b = 3$);

t : The t-value calculated;

Y_a and Y_b : The mean value of each series of experiments a and b;

$Y_{a,z}$ and $Y_{b,z}$: The removal yield for the assay z of the series a and b, respectively.

The t -value was then compared to a theoretical value defined for 4 degrees of freedom at a 95% confidence level. If the t -value exceeded 2.776 ($n = 4$ and $\alpha = 0.05$), the means were considered significantly different.

3.5 Results and discussion

3.5.1 General characteristics of the PAC

The PAC initially contained 5.2% organic matter at a neutral pH (pH 7.5). The analysis of the PAC particle size distribution revealed that approximately 90% of the particles were smaller than 250 μm . The PAC sample used in this study contained high amounts of PAHs. Table 3.1 shows the concentrations of the 27 PAHs listed by the minister of Sustainable Development, Environment and the Fight against Climate Change (MDDELCC) initially present in the PAC sample. According to our results, the PAC sample initially contained 3 090 mg PAHs kg^{-1} (dry basis). Among the 27 PAHs present in PAC, 11 PAH molecules, including fluoranthene (Flu), pyrene (Pyr), phenanthrene (Phe), chrysene (Chry), benzo[a]anthracene (BaA), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[a]pyrene (BaP), indeno[1.2.3-cd]pyrene (Ind[1,2,3cd]P), benzo[g,h,i]perylene (B[g,h,i]P), dibenzo[a,l]pyrene (Dib[a,l]P) and dibenzo[a,i]pyrene (Dib[a,i]P) were individually followed due to their presence in high concentrations in the PAC sample.

3.5.2 Effect of the SOD on the chemical oxidation of PAHs

The amounts of oxidant used were expressed in terms of the SOD, which was calculated from Equation 3.3. In this study, the SOD was considered as a measurement unit (1 x SOD = 16 g H_2O_2 required to oxidize all the 27 PAHs initially present in 1 kg of dry PAC). Table 3.2 shows the residual concentrations of the 11 PAHs followed in the PAC and the removal yields obtained after the Fenton treatment with different amounts of H_2O_2 (0.75 – 3.75 – 7.50 and 15.0 x SOD). The reagents were added in a single addition and the ratio $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ was fixed at 10/1 (v/v). The results showed that the residual concentrations for the 27 PAHs analyzed were estimated at $2\,245 \pm 48 \text{ mg kg}^{-1}$ (0.75 x SOD, reduction of 27%); $2\,095 \pm 128 \text{ mg kg}^{-1}$ (3.75 x SOD, reduction of 32%); $1\,983 \pm 51 \text{ mg kg}^{-1}$ (7.50 x SOD, reduction of 36%) and $1\,806 \pm 42 \text{ mg kg}^{-1}$ (15.0 x SOD, reduction of 41%).

An increase of the amount of the Fenton reagents added led to a decrease in the total PAH concentration. Indeed, an increasing in the amount of oxidant from 0.75 to 15.0 times SOD enhanced the degradation yield from 27.4 to 41.6%. The best removal yield was observed at 15.0 x SOD (a removal of 41.6% of the total PAHs). To determine whether the increase in the reagent amounts affected PAH degradation, an equality of means test was used. The calculated t-values were lower than the theoretical value determined from the Student tables

($t_{0.05, 4} = 2.776$), so the degradation yields of total PAHs were not significantly different, for reagent amounts between 0.75 and 15.0 times SOD.

The degradation yields obtained for the 11 individual PAHs with Fenton oxidation varied between 27 – 41% for Phe, 26 – 39% for Fle, 26 – 37% for Pyr, 25 – 40% for BaA, 21 – 31% for Chry, 30 – 48% for BbF, 29 – 40% for BaP, 21 – 31% for Ind[1.2.3cd]P, 30 – 50% for B[g,h,i]P, 49 – 73% for Dib[a,i]P and 61 – 77% for Dib[a,i]P. Similar observations about the effect of increase of the reagent amounts on PAH degradation were made for the 11 individual PAHs.

In general, the addition of a high amount of peroxide tended to increase PAH degradation, due to the generation of high amounts of hydroxyl radicals and other reactive species such as hydroperoxide radicals ($\dot{\text{H}}\text{O}_2$) and superoxide anions ($\dot{\text{O}}_2$) (Ferrarese et al. 2008). However, according to our results, the addition of large amounts of oxidant at once did not improve the efficiency of the Fenton process to degrade PAHs in the PAC. It appeared that the oxidation efficiency also depended on the distribution of the hydroxyl radicals and their contact with the PAHs, not only on the high amounts of reagents added. This can be explained because the addition of reagents all at once accelerates the consumption of the radicals, and they do not reach the target molecules, which are strongly adsorbed to the PAC due to the brief contact time and the short lives of the radicals produced (Ranc et al. 2016). According to Watts et al. (2002), the $\dot{\text{O}}\text{H}$ generated by the Fenton reaction cannot oxidize hydrophobic contaminants that are highly adsorbed to a solid matrix. This phenomenon does not exist when the contaminants are present in the aqueous phase. Most authors have reported that the organic matter present in the soil plays a significant role in PAH oxidation because of the indiscriminate nature of the radicals produced (Bogan and Trbovic 2003; Lemaire et al. 2013b; Ranc et al. 2016; Rivas 2006; Sun and Yan. 2008). Because the PAC had a high organic matter content (nearly 5.2%) that reinforced PAH adsorption, adding the appropriate amounts of reagents in the proper manner (single or multiple additions) became important. Moreover, De Laat (2004) highlighted that the negative effect of some substances or inorganic ions (e.g., SO_4^{2-} , Cl^-), present in PAC or added as reagents (H_2SO_4), can limit the formation of the hydroxyl radical due to the formation of Fe(III) complexes and less reactive inorganic radicals (e.g., $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$).

Despite the higher degradation yield obtained with 15 times SOD, an increase from 7.50 x SOD to 15.0 x SOD led to an increase of only 5% in the total PAH degradation. Hence, for subsequent assays, the oxidant dose was fixed at a limit of 7.50 x SOD to avoid radical scavenging, preventing a high treatment cost and making this process feasible on an industrial scale. The effect of the gradual reagent addition on the improvement of the contact between the

radicals and the adsorbed PAHs and therefore the performance of the Fenton process was studied.

3.5.3 Effect of the reagent addition protocol on the chemical oxidation of the PAHs

To evaluate the impact of the reagent addition protocol on the Fenton process efficiency, additional experiments were performed using the optimum conditions defined in the previous section ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 7.50 \times \text{SOD}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ ratio = 10/1, $T = 40^\circ\text{C}$). Figure 3.1 shows the residual PAH concentrations (in mg kg^{-1} of dry PAC) and the removal yields (%) obtained after different Fenton reagent addition protocols (with a pump (Figure 3.1a and 3.1b) and manual addition (Figure 3.1a and 3.1c)).

For the experiments carried out using a pump (Figure 3.1a and 3.1b), the flow rate was set at 0.2; 0.3; 0.5 and 1.0 mL min^{-1} to determine the effect of the H_2O_2 and Fe^{2+} addition protocol on PAH degradation in the PAC. The total PAH removal yields were estimated at 27%, 28%, 27% and 39% for the experiments carried out at a flow rate of 0.2, 0.3, 0.5 and 1.1 mL min^{-1} , respectively. Student *t*-test (*t*-values not shown) indicated that the removal yields obtained when the flow rate was increased from 0.2 and 0.3 mL min^{-1} were not significantly different, whereas an increase from 0.5 to 1.0 mL min^{-1} led to a significant improvement of the total PAH removal yield.

For experiments carried out using a manual reagent addition (Figure 3.1a and Figure 3.1c), the removal yields were higher than those obtained using a peristaltic pump (Figure 3.1a and Figure 3.1b). The total PAHs removal yields were estimated at 52% (2 x 5.5 mL), 54% (3 x 3.6 mL), 59% (5 x 2.2 mL) and 44% (10 x 1.1 mL) compared to a single addition of reagents (1 x 11 mL), for which the degradation yield was approximately 36%. An equality of means test showed that a division of the total amount of reagent added into several doses from 1 x 11 mL to 2 x 5.5 mL positively affected PAH oxidation. Similar observations were made when comparing the number of reactant doses from 1 x 11 mL to 5 x 2.2 mL, or from 10 x 1.1 mL to 5 x 2.2 mL. However, an increase in the number of doses from 2 x 5.5 mL to 3 x 3.6 mL did not significantly affect the total PAH degradation. The gradual addition of several doses significantly and positively affected the contact between reagents and the contaminants (PAHs) in the PAC and therefore, the PAH oxidation, which could be explained by a constant supply of hydroxyl radicals compared to a single addition. Usually, the oxidation in the Fenton process is very rapid and the majority of the reaction is complete within the first 30 min (Sun and Yan 2008).

A comparison of the results obtained with and without the addition of ferrous ions indicated that the addition of Fe^{2+} enhanced total PAH degradation, but the endogenous Fe initially present in the PAC was not sufficient to degrade the PAHs in the PAC. Indeed, up to 39% of the total PAHs were degraded during experiments with the addition of ferrous ions, whereas only 35% was removed by endogenous Fe. This can be explained because endogenous Fe was less available to react with H_2O_2 to produce hydroxyl radicals than the ferrous ions introduced in the solution. Taken together, these results indicated that the gradual addition of both H_2O_2 and Fe^{2+} gave the best total PAH degradation compared to a single addition.

3.5.4 Effect of total solids concentration

Once the optimum reagent addition protocol was determined, additional experiments were required to determine the optimum solid/liquid ratio necessary to achieve optimal oxidation of PAHs in the PAC via the Fenton process. Different amounts of total solid (TS) were tested, varying from 10% to 40%. Table 3.3 shows the residual concentrations of the total PAHs (27 PAHs) and of the 11 PAH molecules that were individually followed in the PAC at the end of the Fenton process. The Fenton process reduced the total PAH concentration from $3\,090 \pm 104 \text{ Mg kg}^{-1}$ to $2\,041 \pm 36 \text{ mg kg}^{-1}$ at a S/L ratio of 10% (w v^{-1}); $1\,760 \pm 173 \text{ mg kg}^{-1}$ at a S/L ratio of 20%; $1\,773 \pm 25 \text{ mg kg}^{-1}$ at a S/L ratio of 30% and $1\,811 \pm 140 \text{ mg kg}^{-1}$ at a S/L ratio of 40%, which contributed to a removal of approximately 34%, 43%, 43% and 41%, respectively. For experiments performed with S/L ratio fixed at 20%, 30% and 40%, the total PAH removal was quite similar. However, for experiments with a S/L ratio of 40%, we observed that the mixing of the pulp was not efficient.

In addition, a high soil mass is more representative of a large scale treatment, but it can also reduce the homogeneity of the system (Ranc et al. 2016). Therefore, the S/L ratio was limited to 30% to prevent interference with the diffusion of the oxidizing solution and make the process feasible on a large scale.

3.5.5 Combination of the AOPs (Fenton and KMnO_4)

A sequential treatment using both the Fenton and KMnO_4 processes was investigated to determine whether optimal conditions for the Fenton process allowed maximum PAH degradation or whether further oxidation of the PAHs in the PAC was possible. In the first series of experiments (Fenton + KMnO_4), the Fenton oxidation was used first while in the second stage, the KMnO_4 treatment process was employed. In the second series of experiments

(KMnO₄), KMnO₄ process was applied first and followed by the Fenton process. Figure 3.2 shows a comparison of the removal efficiencies obtained after different treatment processes were applied.

The results show that higher PAH degradation was observed for all compounds studied with a combination of Fenton and KMnO₄ processes compared to the use of the Fenton process alone. The same trend was observed for the experiments carried out on PAC first treated by KMnO₄ followed by Fenton. It can be seen that the total PAHs (27 PAHs) removal increased from 43% to 71% when a second oxidizing process was added. These results were consistent with observations made by Abd El-Rahman et al. (1999), who found that the chemical oxidation of phenol by KMnO₄ followed by the Fenton reagent was more efficient than if just one oxidant was employed. However, contradictory results were observed in another study, when KMnO₄ and H₂O₂ were used simultaneously, but this was explained by the excessive strength of the reactions, which prohibited contact between the PAHs and the reagents (Ferrarese et al. 2008).

An equality of means test was carried out to determine whether the successive application of the Fenton and KMnO₄ treatments compared to the Fenton or KMnO₄ treatment alone had a significant influence on the PAH degradation. The t-value calculated for the total PAH degradation when comparing Fenton + KMnO₄ (or KMnO₄ + Fenton) and Fenton alone was higher than the theoretical value ($t_{0.05, 4} = 2.776$), which indicated that the degradation yields were significantly different, and meant that the combination Fenton + KMnO₄ (or KMnO₄ + Fenton) more efficiently degraded the PAHs from the PAC than the Fenton or KMnO₄ processes alone. Moreover, the combination of both the Fenton and KMnO₄ processes significantly improved the degradation the 11 PAHs followed individually (Phe, Fle, Pyr, BaA, Chry, BbF, BaP, Ind[1.2.3-cd]P, B[g.h.i]P, Dib[a.i]P and Dib[a.i]) from the PAC.

The high degradation yields obtained in the experiments that combined the Fenton and KMnO₄ processes could be explained because the Fenton reaction oxidized the easily available PAHs, and the adsorbed PAHs that were less accessible to Fenton oxidation would be released due to the oxidation effect and subsequently degraded by the KMnO₄. Several authors have reported that the integration of several treatments degrades PAHs more efficiently than one treatment alone (Rivas 2006; Yap et al. 2011).

3.6 Conclusion

The aim of this study was to determine the optimal conditions for the degradation of the PAHs initially present in highly concentrated attrition sludge (PAC) using Fenton oxidation or a combination of both Fenton and KMnO_4 treatments.

The results of the first series of experiments using the Fenton process alone showed that the increasing the amount of the reagents did not significantly improve PAH degradation from a highly concentrated matrix such as the PAC. The efficiency of Fenton process was more greatly affected by the reagent addition protocol (i.e., the successive addition of smaller amounts instead of a single addition) and the S/L ratio. The total PAH degradation yields increased from 36% to 52%, 54% or 59% after number of doses was increased from one (1 x 11 mL) to two (2 x 5.5 mL), three (3 x 3.6 mL) and five (5 x 2.2 mL) doses, respectively, even when the same amounts of reagents had been added by the end of the experiment. The most favorable reaction conditions ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 7.5 \times \text{SOD}$, addition of 5 x 2.2 mL, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10/1$, $t = 60 \text{ min}$, $T = 40^\circ\text{C}$) led to a degradation rate of 43% of the total 27 PAHs followed. This study also showed that the sequential use of Fenton oxidation and KMnO_4 can successfully be used to achieve a higher PAH degradation rate. Indeed, the degradation of the PAHs in the PAC by a combination of the Fenton and KMnO_4 processes in sequence was better than the use of either the Fenton or KMnO_4 process alone. The sequential application allowed a degradation rate of 71% of the 27 PAHs compared to 43% for either the Fenton or KMnO_4 treatment alone.

Acknowledgments

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

3.7 References

- Aygun, A., Yilmaz, T., Nas, B., & Berktaş, A. (2012). Effect of temperature on Fenton oxidation of young landfill leachate: kinetic assessment and sludge properties. *Glob. NEST J*, 14(4), 487-495.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.
- Bansal, V., & Kim, K. H. (2015). Review of PAH contamination in food products and their health hazards. *Environment International*, 84, 26-38.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., & Rodriguez, J. J. (2008). An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83(10), 1323-1338.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J. (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1), 128-134.
- Bendouz, M., Tran, L.H., Coudert, L., Mercier, G. and Blais, J.F., 2016. Optimization of PAHs oxidation from a concentrate of soil attrition using potassium permanganate. *Soil and Sediments Contamination*, Submitted on 01 07 2016.
- Bisone, S., Mercier, G., & Blais, J. F. (2013). Decontamination of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from slag-polluted soil. *Environmental Technology*, 34(18), 2633-2648.
- Brown, G. S., Barton, L. L., & Thomson, B. M. (2003). Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Management*, 23(8), 737-740.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). (2008). Canadian Soil Quality Guidelines carcinogenic and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Environmental and Human Health Effects. *Scientific Supporting Document*. Canadian Council of Ministers of the Environment, Canada, 216 p.

- Coudert, L., Blais, J. F., Mercier, G., Cooper, P., Janin, A., & Gastonguay, L. (2014). Demonstration of the efficiency and robustness of an acid leaching process to remove metals from various CCA-treated wood samples. *Journal of Environmental Management*, 132, 197-206.
- De Laat, J., Le, G.T. and Legube, B., 2004. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55(5), pp.715-723
- Ferrarese, E., Andreottola, G., & Oprea, I. A. (2008). Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 128-139.
- Gan, S., Lau, E. V., & Ng, H. K. (2009). Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, 172(2), 532-549.
- Gocht, T., Ligouis, B., Hinderer, M., & Grathwohl, P. (2007). Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural soils based on mass balances at the catchment scale. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(4), 591-600.
- Government of Canada. (1994). Polycyclic aromatic Hydrocarbons. Canadian Environmental Protection Act, priority substances list assessment report, Environment Canada, Health Canada, Ottawa, ON, Canada, 68p.
- Homem, V., Dias, Z., Santos, L., & Alves, A. (2009). Preliminary feasibility study of benzo (a) pyrene oxidative degradation by Fenton treatment. *Journal of Environmental and Public Health* 2009, 1-6.
- Huling, S. G., & Pivetz, B. E. (2006). *In-Situ chemical oxidation – US EPA engineering issue*. EPA/600/R-06/072, Office of Research and Development National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, USA, 59 p.
- Jonsson, S., Persson, Y., Frankki, S., van Bavel, B., Lundstedt, S., Haglund, P., & Tysklind, M. (2007). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: a multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. *Journal of Hazardous Materials*, 149(1), 86-96.
- Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55(9), 1235-1243.

- Kulik, N., Goi, A., Trapido, M., & Tuhkanen, T. (2006). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management*, 78(4), 382-391.
- Kulik, N., Trapido, M., Goi, A., Veressinina, Y., & Munter, R. (2008). Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere*, 70(8), 1525-1531.
- Lemaire, J., Bues, M., Kabeche, T., Hanna, K., & Simonnot, M. O. (2013a). Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1261-1268.
- Lemaire, J., Laurent, F., Leyval, C., Schwartz, C., Buès, M., & Simonnot, M. O. (2013b). PAH oxidation in aged and spiked soils investigated by column experiments. *Chemosphere*, 91(3), 406-414.
- Louit, G., 2005. Développement de sondes fluorescentes du radical hydroxyle: caractérisation et modélisation de la réactivité de molécules dérivées de la coumarine avec HO. Thesis report, University of Paris-Sud, Faculté des Sciences d'Orsay, France, 247 p.
- Lundstedt, S., Persson, Y., & Öberg, L. (2006). Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere*, 65(8), 1288-1294.
- Martí, N. S. S., Fí, J., Segura, X. F., & Ferrer, A. S. (2003). Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 101(3), 315-322.
- Mouton, J., Mercier, G., & Blais, J. F. (2010). Laboratory-scale flotation process for treatment of soils contaminated with both PAH and lead. *Journal of Environmental Engineering*, 136(10), 1063-1074.
- Mouton, J., Mercier, G., Drogui, P., & Blais, J. F. (2009). Experimental assessment of an innovative process for simultaneous PAHs and Pb removal from polluted soils. *Science of the Total Environment*, 407(20), 5402-5410.
- Nielsen G. Traitement Physique de sols contaminés par des HAP et retraitement des concentrés de HAP pour valoriser les sols [M. Sc. report]. University of Québec, Institut national de la recherche scientifique, INRS-ETE, Quebec, Qc, Canada (2011), 144 p.

- Perez, M., Torrades, F., García-Hortal, J. A., Domènech, X., & Peral, J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(1), 63-74.
- Richter, H., & Howard, J. B. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(4), 565-608.
- Ranc, B., Faure, P., Croze, V. and Simonnot, M.O., 2016. Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 312, pp.280-297.
- Rivas, F. J. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: a short review of chemical oxidation based treatments. *Journal of Hazardous Materials*, 138(2), 234-251.
- Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R. A., & Peñuela, G. A. (2014). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review. *Science of the Total Environment*, 478, 201-225.
- Saxe, J. K., Allen, H. E., & Nicol, G. R. (2000). Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons after surfactant-enhanced soil washing. *Environmental Engineering Science*, 17(4), 233-244.
- Silva, P. T. D. S., Da Silva, V. L., de Barros Neto, B., & Simonnot, M. O. (2009). Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2), 967-973.
- Sun, H.W. and Yan, Q.S., 2008. Influence of pyrene combination state in soils on its treatment efficiency by Fenton oxidation. *Journal of Environmental Management*, 88(3), pp.556-563.
- Taillard, V. 2010. Démonstration à l'échelle pilote d'un procédé d'extraction simultanée des HAP et du plomb, M.Sc. thesis, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec (Quebec), Canada, 306.
- Tambosi, J. L., Di Domenico, M., Schirmer, W. N., José, H. J., & Moreira, R. D. F. (2006). Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81(8), 1426-1432.

- Valderrama, C., Alessandri, R., Aunola, T., Cortina, J. L., Gamisans, X., & Tuhkanen, T. (2009). Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2), 594-602.
- Waddell, J. P., & Mayer, G. C. (2003). Effects of Fenton's reagent and potassium permanganate applications on indigenous subsurface microbiota: a literature review. *Proceedings of the 2003 Georgia Water Resources Conference*, held April 23–24, at the University of Georgia, USA.
- Watts, R. J., Stanton, P. C., Howsawkeng, J., & Teel, A. L. (2002). Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*, 36(17), 4283-4292.
- Yap, C.L., Gan, S. and Ng, H.K., 2011. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere*, 83(11), pp.1414-1430.

3.8 Figure caption list

Figure 3.1 PAH residual concentrations (mg/kg) and removal yields (%) obtained after the use of Fenton reagents added with different manners: gradual addition using a pump (a. and c.) or manual addition of several doses (a. and b.) ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 7.50 \times \text{SOD}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ ratio = 10/1, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ min, S/L ratio = 15% (w/w)).

Figure 3.2 PAH removal efficiencies obtained after the treatment of PAC using different AOPs treatment processes train (Fenton process conditions: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7.5 \times \text{SOD}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10/1$, addition of 5×2.2 mL, TS= 30% (w/v); $t = 60$ min; $T = 40^\circ\text{C}$ and KMnO_4 process conditions: $[\text{KMnO}_4] = 0.4$ M; $t = 5.5$ h; TS = 30% (w/v); $T = 60^\circ\text{C}$).

3.9 Table caption list

Table 3.1 PAHs concentrations in original PAC.

Table 3.2 Residual PAH concentrations (mg kg^{-1}) in PAC and removal efficiencies (%) obtained after the Fenton treatment performed with different amounts of SOD (S/L ratio = 10% (w/v), $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ ratio = 10/1, $t = 60$ min, $T = 40^\circ\text{C}$).

Table 3.3 Residual PAH concentrations (mg kg^{-1}) measured in PAC at the end of the Fenton treatment using different S/L ratio ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 7.5 \times \text{SOD}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10/1$, addition of 5×2.2 mL, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60$ min).

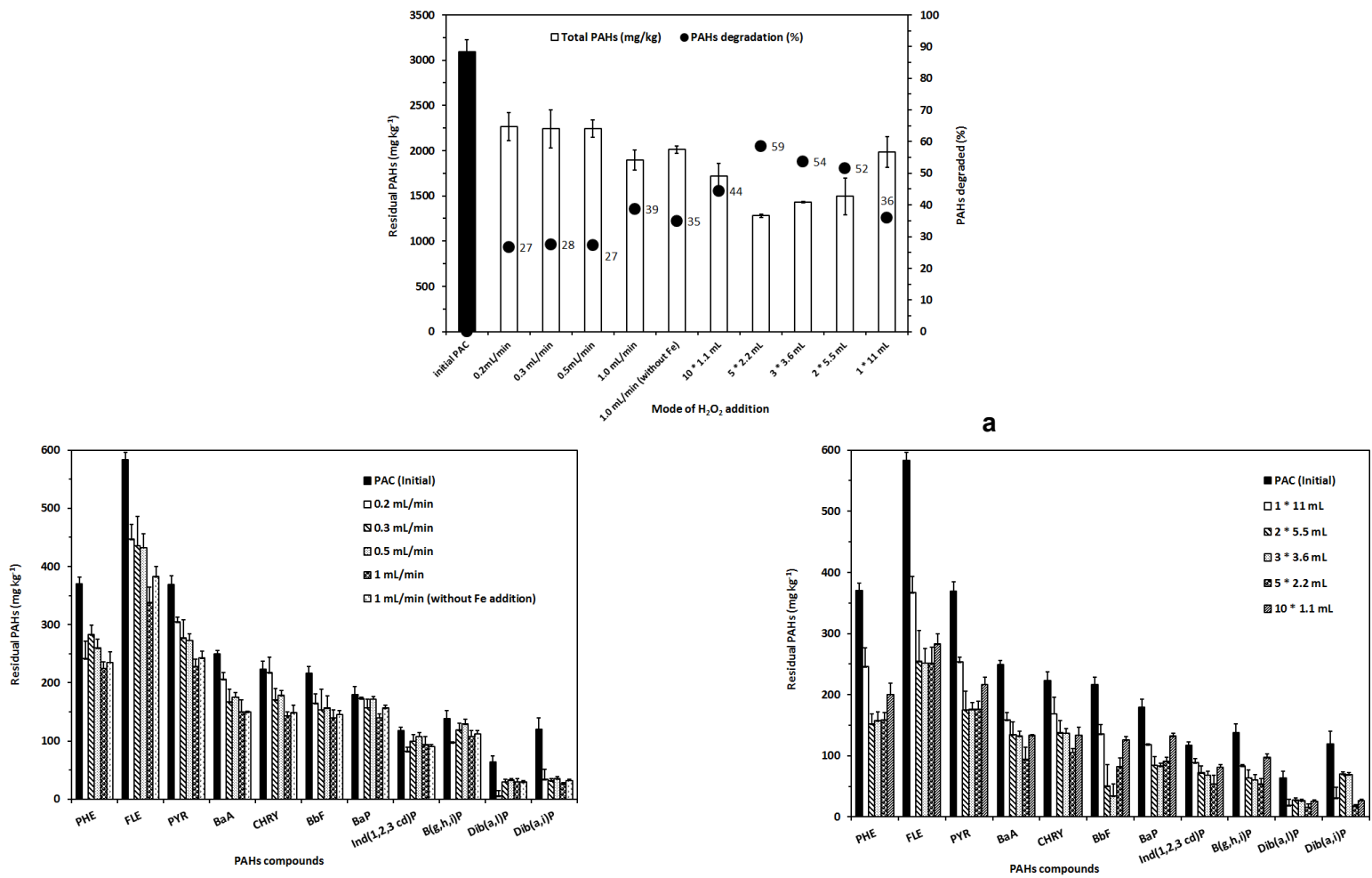


Figure 3-1 PAH residual concentrations (mg/kg) and removal yields (%) obtained after the use of Fenton reagents added with different manners: gradual addition using a pump (a. and c.) or manual addition of several doses (a. and b.) ($[H_2O_2] = 7.50 \times SOD$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ ratio = 10/1, $T = 40^\circ C$, $t = 60$ min, S/L ratio = 15% (w/w))

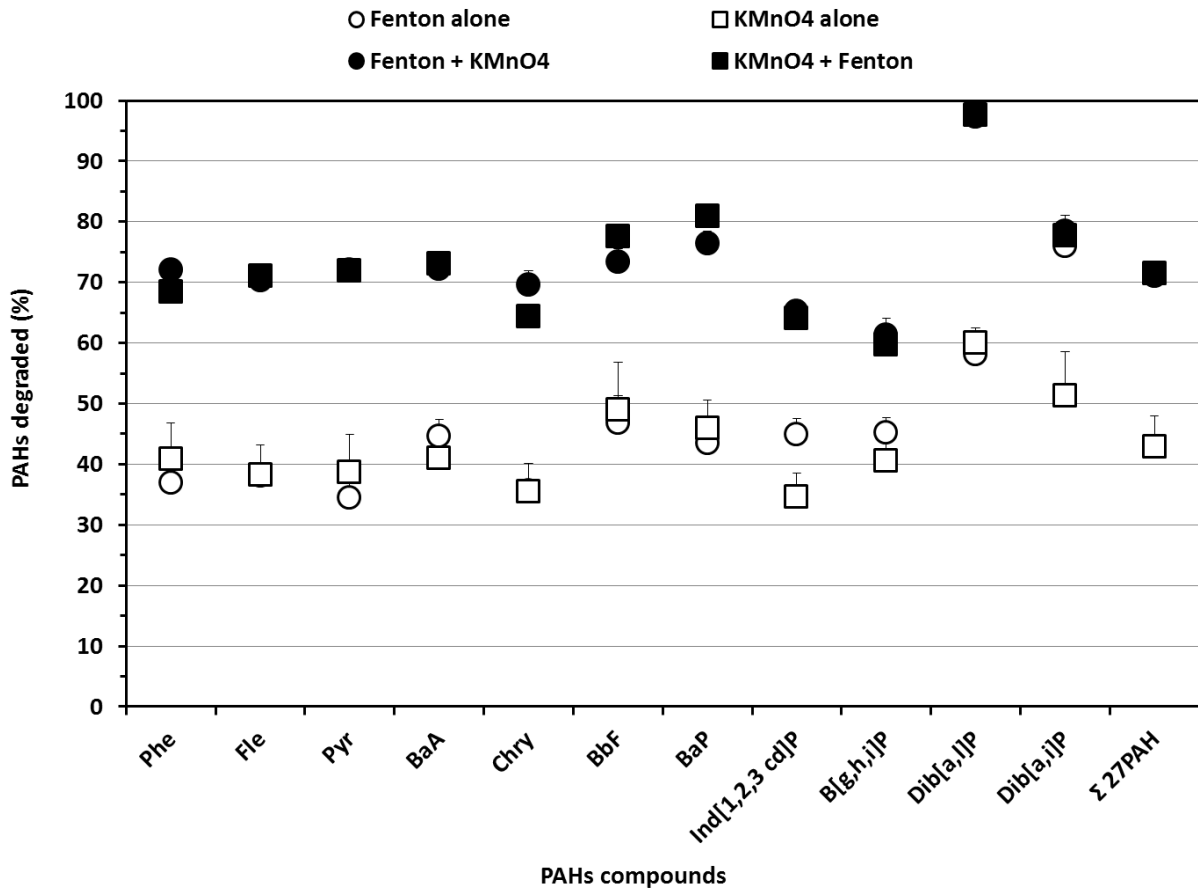


Figure 3-2 PAH removal efficiencies obtained after the treatment of PAC using different AOPs treatment processes train (Fenton process conditions: $[H_2O_2] = 7.5 \times SOD$; $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10/1$, addition of $5 \times 2.2 \text{ mL}$, $TS = 30\% (w/v)$; $t = 60 \text{ min}$; $T = 40^\circ\text{C}$ and $KMnO_4$ process conditions: $[KMnO_4] = 0.4 \text{ M}$; $t = 5.5 \text{ h}$; $TS = 30\% (w/v)$; $T = 60^\circ\text{C}$)

Table 3.1 PAHs concentrations in original PAC

Name	Abbreviation	Concentration (mg kg⁻¹)
Naphthalene	Nap	11.7 ± 0.9
2-Methyl Naphthalene	2-MNap	3.37 ± 0.37
1-Methyl Naphthalene	1-MNap	4.18 ± 0.22
1.3-Dimethylnaphthalene	1.3-MNap	5.34 ± 0.91
Acenaphthylene	Acyl	3.63 ± 0.44
Acenaphthene	Ace	34.7 ± 1.6
2.3.5-Trimethyl Naphthalene	2.3.5-MNap	1.10 ± 0.08
Fluorene	Flu	30.9 ± 0.6
Phenanthrene*	Phe	370 ± 11
Anthracene	Ant	72.7 ± 5.7
Fluoranthene	Fle	583 ± 12
Pyrene	Pyr	369 ± 15
Benzo [c] phenanthrene	BcP	30.7 ± 3.0
Benzo [a] anthracene	BaA	249 ± 6
Chrysene	Chry	223 ± 13
Benzo [b] fluoranthene	BbF	216 ± 11
Benzo [j] fluoranthene	BjF	87.5 ± 3.4
Benzo [k] fluoranthene	BkF	106 ± 28
7.12-Dimethylbenzo[a]anthracene	DMBA	1.21 ± 0.24
Benzo [a] pyrene	BaP	180 ± 13
3-Methylcholanthrene	3-MC	9.96 ± 3.03
Indeno [1.2.3-cd] pyrene	Ind[1.2.3cd]P	117 ± 6
Dibenzo [a.h] anthracene	Dib[a.h]A	35.3 ± 4.2
Benzo [g.h.i] perylene	B[g.h.i]P	138 ± 14
Dibenzo [a.l] pyrene	Dib[a.l]P	64.0 ± 10.7
Dibenzo [a.i] pyrene	Dib[a.i]P	119 ± 20
Dibenzo [a.h] pyrene	Dib[a.h]P	18.8 ± 4.3
Total		3 090 ± 104

* The concentration of the compounds in bold were followed in the present study.

Table 3.2 Residual PAH concentrations (mg kg⁻¹) in PAC and removal efficiencies (%) obtained after the Fenton treatment performed with different amounts of SOD (S/L ratio = 10% (w v⁻¹), [H₂O₂]/ [Fe²⁺] ratio = 10/1, t = 60 min, T = 40°C)

Amount of H ₂ O ₂ added (x SOD)	0.75		3.75		7.50		15.0	
	Conc. (mg kg ⁻¹)	Removal (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Removal (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Removal (%)	Conc. (mg kg ⁻¹)	Removal (%)
Phe	272 ± 30	26.6	250 ± 47	32.5	246 ± 41	33.7	219 ± 27	40.9
Fle	432 ± 26	26.0	399 ± 58	31.6	367 ± 49	37.1	357 ± 24	38.9
Pyr	272 ± 7	26.3	262 ± 35	29.0	254 ± 33	31.3	233± 12.0	37.0
BaA	187 ± 12	25.1	172 ± 7	31.2	159 ± 3.0	36.3	149 ± 17	40.2
Chry	177 ± 26	20.8	170 ± 5	23.9	169 ± 10	24.3	155 ± 21	30.8
BbF	153 ± 16	29.6	140 ± 24	35.5	135 ± 19	37.5	112 ± 25	48.2
BaP	127 ± 2	29.3	124 ± 11	31.2	118 ± 7	34.4	109 ± 3	39.7
Ind[1.2.3 cd]P	92.7 ± 7.1	21.1	90.5 ± 1.0	23.1	88.4 ± 5.1	24.8	81.0±12.6	31.1
B[g.h.i]P	96.6 ± 1.6	30.2	90.5 ± 4.4	34.6	83.5 ± 2.3	39.7	69.8±13.9	49.6
Dib[a.i]P	32.5 ± 9.9	49.2	29.4 ± 9.0	54.0	19.4 ± 5.4	69.7	17.4 ± 6.5	72.8
Dib[a.i]P	47.3 ± 17.9	60.5	43.1±11.2	64.0	31.0 ± 1.9	74.1	27.3 ± 2.4	77.2
Σ 27 PAH	2 245 ± 48	27.4	2095±128	32.2	1 983 ± 51	35.8	1806 ± 64	41.6

Table 3.3 Residual PAH concentrations (mg kg^{-1}) measured in PAC at the end of the Fenton treatment using different S/L ratio ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 7.5 \times \text{SOD}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10/1$, addition of $5 \times 2.2 \text{ mL}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$)

PAHs compounds	Total solid ($\% \text{ w v}^{-1}$)			
	10	20	30	40
Phe	255 ± 11	221 ± 29.9	234 ± 8.9	226 ± 15.8
Fle	409 ± 2.9	369 ± 20.6	361 ± 3.2	379 ± 33.9
Pyr	280 ± 3.9	232 ± 24.8	242 ± 10.6	247 ± 23.3
BaA	164 ± 6.2	132 ± 18.6	138 ± 3.8	148 ± 15.8
Chry	176 ± 8.2	135 ± 16.3	144 ± 4.1	157 ± 21.3
BbF	129 ± 6.1	119 ± 8.0	115 ± 9.8	117 ± 5.5
BaP	119 ± 3.4	107 ± 12.8	102 ± 4.6	101 ± 6.3
Ind[1.2.3 cd]P	76.7 ± 1.7	66.8 ± 8.1	64.8 ± 3.1	61.6 ± 1.5
B[g.h.i]P	89.8 ± 3.1	79.3 ± 11.1	75.9 ± 3.5	74.2 ± 3.2
Dib[a.]P	35.4 ± 0.8	28.3 ± 2.7	26.8 ± 1.0	25.9 ± 1.5
Dib[a.i]P	32.3 ± 0.6	25.1 ± 8.0	28.7 ± 1.6	28.2 ± 1.2
$\Sigma 27 \text{ PAH}$	$2\ 041 \pm 36$	$1\ 760 \pm 173$	$1\ 773 \pm 25$	$1\ 811 \pm 140$

4 CHAPITRE IV

Dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans des solutions synthétiques différentes par oxydation de Fenton

Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in different synthetic solutions by Fenton's oxidation

Revue : Environmental Technology

Soumis le 31 décembre 2015, accepté le 2 Mai 2016, publié le 7 juin 2016.

Auteurs:

Malika Bendouz: **Étudiante au Doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email:**

malika.bendouz@ete.inrs.ca

Lan Huong Tran: **Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email:**

lan.huong.tran@ete.inrs.ca

Lucie Coudert: **Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-3793, Fax: (418) 654-2600, email:**

lucie.coudert@ete.inrs.ca

Guy Mercier: **Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax : (418) 654-2600, email:**

guy.mercier@ete.inrs.ca

Jean-François Blais: **Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2575, Fax: (418) 654-2600, email:**

blaisjf@ete.inrs.ca

Note

L'étudiante est le premier auteur de cet article. Toutes les manipulations, le traitement des données ainsi que la rédaction ont été effectués par l'étudiante sous la supervision des autres co-auteurs. Les analyses des HAP ont été réalisées avec le support de Lan Huong Tran.

Modifications exigées par le comité de lecture de la revue

L'article a été accepté. Les commentaires les plus significatifs demandaient plus de détails sur la préparation des solutions synthétiques et des clarifications concernant les méthodes statistiques utilisées lors de l'analyse des données.

4.1 Résumé

L'oxydation chimique de phénanthrène (Phe), de fluoranthène (Fle) et de benzo[a]pyrène (BaP), utilisés comme représentatifs des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), par le réactif de Fenton a été examinée. L'effet de la concentration de H_2O_2 , la température et la compétition entre les HAP dans différentes solutions (méthanol, surfactant et quartz) a été étudié. Le procédé d'oxydation Fenton a été effectué à $pH = 2,5$. Les meilleures conditions ont été obtenues par l'addition de 15 g L^{-1} de H_2O_2 dans un ratio molaire (H_2O_2/Fe^{2+}) de 10 et à $T = 60^\circ\text{C}$. Le Phe, le Fle et le BaP ont été efficacement dégradés en solution aqueuse (Phe = Fle = 99%, BaP = 90%). La présente étude a démontré que le Phe, le Fle et le BaP ont été dégradés en composés intermédiaires et également oxydés en dioxyde de carbone. Les principaux sous-produits obtenus, sont l'acide phtalique, anhydride phtalique et l'acide benzoïque.

Mots clés: Hydrocarbure aromatique polycyclique; Phénanthrène; Fluoranthène; Benzo[a]pyrène; oxydation par Fenton

4.2 Abstract

The Fenton oxidation using phenanthrene (Phe), fluoranthene (Flu) and benzo[a]pyrene (BaP) as representative Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) contaminants was examined. The effect of the H₂O₂ concentration, the temperature and the competition between PAHs in different solutions (methanol, surfactant and quartz) was investigated. The Fenton oxidation process was performed at pH = 2.5. The best conditions were recorded by adding 15 g H₂O₂ L⁻¹ with a molar H₂O₂/Fe²⁺ ratio of 10/1 at T = 60°C. Phe, Flu, and BaP were efficiently degraded in aqueous solution (Phe = 99%, Flu = 99%, BaP = 90%). The present study demonstrated that Phe, Flu and BaP were degraded to intermediate compounds and also oxidized to carbon dioxide. Among the by-products obtained, phthalic acids and benzoic acid were recorded as the major products.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbon; Phenanthrene; Fluoranthene; Benzo[a]pyrene; Fenton oxidation.

4.3 Introduction

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are a family of organic compounds consisting of carbon and hydrogen atoms, arranged in the form of two or more benzene rings fused in linear arrays or angular clusters. These compounds can be detected in all environmental matrices (e.g., water, soil, and air) and show a strong toxicity for the humans and the fauna due to their carcinogenic effects. [1] PAHs are also a part of the Persistent Organic Pollutants (POPs).

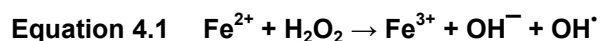
Due to their hydrophobic characteristics, these compounds can be adsorbed on particulate matter. Therefore, the compounds accumulate in sediments, [2,3] in soils [4] and in slag-polluted soils. [5] PAHs present in soil are difficult to remediate, and many remediation technologies have been explored for the removal of PAHs from soils, involving one or a combination of physical, chemical, biological and thermal processes. The thermal technologies can effectively destroy PAHs but entail high costs due to the high temperatures required and the need for the treatment of the gaseous products. [6] In comparison, soil washing using water can be applied easily but is not effective due to the low aqueous solubility of these compounds. Surfactants should therefore be added to enhance the solubility of the PAHs. Among the amphoteric surfactants, cocamidopropyl hydroxysultaine (CAS) has recently been used as a surfactant for PAH extraction from polluted soils. [4,5] The treatment of these soils generates concentrates containing organic pollutants, including PAHs. Moreover, the CAS used during soil washing could be linked with the particles present in the soil. [7] These concentrates are considered as hazardous waste (exceeding the criteria C and D, which restrict the landfilling) and their management is highly expensive (300 \$ t⁻¹). [8] The degradation of PAHs in these concentrates is a difficult task due to their low solubility, their high initial concentrations and their refractory character. However, degradation of PAHs can be achieved through several treatment methods, such as advanced oxidation processes (AOPs) or biological oxidation. [9]

4.4 Background

AOPs are techniques that use different combination of oxidants, energy sources and catalysts to generate OH[•] in water [10]. AOPs, including O₃/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺ and others, are often used for PAH degradation. For example, Beltrán et al. [11] concluded that the use of UV/H₂O₂ oxidation yields significant improvement in the rate of PAH removal from water, and the total oxidation of the initial PAH was achieved in less than 7 min compared to 20 min for the use of UV radiation or photolysis.

Leadkowicz et al. [12] have also demonstrated that the simultaneous combination of ozone (O_3) with radiation (UV) is an effective and quick method for removal of selected PAHs from the aqueous environment compared to ozonolysis and photolysis separately. The Fenton oxidation of PAH has been examined by Saxe et al. [13] in wastewater emerging from soil washing, showed removal yields greater than 99% for the PAH parent.

Among the AOPs, the Fenton oxidation process represents the most common and simple option. The Fenton process involves the generation of hydroxyl radicals (OH^\bullet), the strongest oxidant with a redox potential of 2.8 V. These radicals are produced from a mixture of ferrous ions and hydrogen peroxide, as shown in Eq. 4.1. [14]



The review article by Bautista et al. [15] described the successful applications of the Fenton oxidation for the treatment of a wide range of industrial wastewaters. The efficiency of the Fenton system depends on many parameters, such as the reaction time, the pH, the initial concentrations of ferrous ions and hydrogen peroxide, the H_2O_2 to Fe(II) molar ratio and the temperature. [16] An optimal oxidation of the organic compounds can be obtained in the presence of an excess of hydrogen peroxide. Marti et al. [17] and Kulik et al. [18] have reported that the H_2O_2/Fe^{2+} molar ratio of 10/1 improved the quality of pharmaceutical wastewater by decreasing the chemical oxygen demand (COD).

The hydroxyl radical is capable of oxidizing a wide range of organic compounds (RH or R) either by hydrogen abstraction (Eq 4.2) or by hydroxyl addition (Eq 4.3):



The presence of an organic substrate, such as a surfactant, changes the predominant reactions present in the Fenton system because the hydroxyl radicals will react with both organic contaminants (PAHs) and the surfactants present in the environment. Indeed, the hydroxyl

radicals will react with all organic compounds in a non-selective manner, and the presence of an organic substrate (surfactant) will therefore influence the performance of PAH degradation. [13]

The present paper will study, on the laboratory scale, the chemical oxidation of phenanthrene (Phe), fluoranthene (Fle) and benzo[a]pyrene (BaP) present in synthetic solutions in the presence or the absence of a surfactant. Phe, Fle and BaP were selected as model compounds of PAHs containing 3, 4 and 5 aromatic rings. The performance of the degradation of PAHs present in synthetic solutions (methanol, surfactant and quartz) containing one PAH (Phe or Fle or BaP) and the three PAHs together (Phe, Fle and BaP) were investigated using Fenton oxidation. The specific issue of the present paper is the study of the effect of the surfactant on the reaction of hydroxyl radicals with both PAHs and the surfactant, which is supposed to be an important inhibitor for the degradation of PAH compounds. The influence of the concentration of hydrogen peroxide, the temperature and the reaction time was investigated followed by the identification of the oxidation by-products. The purpose of this study is to determine if the combination of PAHs with a surfactant or other PAHs in different matrices can influence the performance of the Fenton's oxidation in terms of PAH degradation rates.

4.5 Material and methods

4.5.1 Synthetic solution

4.5.1.1 Preparation of the PAH solution using methanol

Phe, Fle and BaP analytical grade reagents (99% purity) were obtained from Sigma Aldrich (Oakville, ON, Canada). Due to the low solubility of PAHs in water, the stock solutions (600-800 mg L⁻¹) were prepared in pure methanol (HPLC grade, Fisher, Canada) for each PAH (Phe, Fle and BaP) and kept at -4°C. Each synthetic solution of Phe, Fle or BaP was made by diluting 1 mL of the Phe, Fle or BaP stock solution in 100 mL of distilled water to obtain a final solution containing 1% (w/w) of methanol. The concentration of Phe, Fle and BaP in the final solutions was in the range of 6 to 8 mg L⁻¹.

4.5.1.2 Preparation of the PAH solution using surfactant and quartz (SQ and PSQ)

In this case, quartz was used as it is a representative matrix of the concentrates that contained the PAHs. The quartz was obtained from a mining site (purity $100.0 \pm 0.2\%$) and then ground to achieve a diameter similar to the real sample concentration ($< 250 \mu\text{m}$). For this series of experiments, an exact volume of Phe, Fle or BaP stock solution (1 mL) was added to 15 g of quartz and allowed to evaporate at least one day in a chemical fume hood (to allow the evaporation of methanol). Then, 100 mL of a solution containing 0.6 g L^{-1} of CAS was added to the quartz containing one of the PAHs (SQ solution). The mixed solution of Phe, Fle and BaP was also prepared by keeping the same concentration as in the only one PAH solution (PSQ solution) (1 mL of each solution of PAH was added to quartz and allowed to evaporate before adding the CAS solution).

4.5.1.3 Preparation of the CAS solution

The CAS is an amphoteric surfactant that consists of coconut oil radical terminating with the hydroxysultaine group. The CAS was obtained from Chemron, USA. To evaluate the competition between CAS and PAHs, the Fenton's oxidation was examined on a solution that contained only CAS (0.6 g L^{-1}), prepared with distilled water, and on a solution containing PAHs, quartz and CAS (SQ and PSQ).

4.5.2 Fenton oxidation

In the three series of experiments, the first experiment was carried out in a solution that contained only one PAH (Phe, Fle, or BaP) solubilized in methanol and aqueous solution (MS). The second series was conducted in a solution that contained a surfactant and quartz with one PAH (SQ), and the last series was carried out in a solution that contained a mixture of the three PAHs (Phe, Fle, BaP), a surfactant and quartz in solution (PSQ).

Experiments were conducted in a 500-mL Erlenmeyer glass-flask covered with aluminum foil to avoid any photolytic oxidation. All the experiments were carried out in a temperature-controlled bath (Shaker Bath, Cab-line) at 200 rpm. The temperature tested during the different experiments was in the range of $20\text{-}60^\circ\text{C}$. For all the assays, 100 mL of solution was used. The initial pH of each solution was adjusted to approximately 2.5 using a sulfuric acid solution of 50% (w/w) (Fisher, Canada). The ferrous ions were added from a stock solution of 1 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Laboratoire Mat, Quebec, Canada) prepared at pH 2. The hydrogen peroxide (Certified ACS, Fisher, Canada) was taken from a commercial bottle ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 31.4\%$). A known

amount of FeSO_4 and H_2O_2 (5, 10 and 15 g L^{-1}) were added to the 100 mL of solution. The ferrous ions and hydrogen peroxide solutions were added with a $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ molar ratio fixed at 10/1. The experiments were stopped after different reaction times of 15, 30, 60, 180 and 360 min.

At the end of each experiment, 5.56 g of sodium sulfite (Fisher, Canada) was added to stop the oxidation processes completely. Next, all aliquots were withdrawn before the extraction of the residual PAH content.

4.5.2.1 Determination of the effect H_2O_2 concentration

The effect of the H_2O_2 concentration on PAH degradation was examined for three concentrations of H_2O_2 fixed at 5 g L^{-1} , 10 g L^{-1} and 15 g L^{-1} while keeping the molar ratio of $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ and the temperature constant at 10/1 and 20°C , respectively. The control assay consisted of mixing the Phe, Fle and BaP solution in an Erlenmeyer flask without the addition of H_2O_2 and Fe^{2+} over 360 min.

4.5.2.2 Determination of the effect of temperature

The effect of temperature on PAH degradation was examined by controlling the temperature between 20 and 60°C of the solution in a controlled-temperature bath. The assays were carried out for different reaction times: 15, 30, 60 and 180 min at different temperatures (20, 40 and 60°C) by adding $15 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$.

4.5.3 Parameter analysis

4.5.3.1 General

The pH was determined using a pH meter (Accumet Research AR25 Dual Channel pH/Ion meter, Fischer Scientific Ltd., Canada) equipped with a double junction Cole-Parmer electrode with an Ag/AgCl reference cell. Total organic carbon (TOC) content was identified using a Shimadzu VCPH according to the NPOC method. [19]

4.5.3.2 Determination of the surfactant concentration

After application of Fenton's oxidation, the residual CAS contents were analyzed using a Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (Varian) set at 600 V after the addition of 1-8-anilino-naphthalene sulfonate (ANS). Emission and excitation wavelengths were set at 370 and 490 nm, respectively. The ANS (Sigma Aldrich, Canada) was weighed and dissolved in distilled water to obtain a stock solution of $1 \cdot 10^{-3}$ M and kept in a light-proof glass bottle prepared 24 h before analysis. Next, 100 μ L of the ANS solution was added to 10 mL of each sample, and the mix was allowed to react at room temperature for approximately 10 min before the spectrofluorimetric analysis. As the response varied with reaction time, it was necessary to respect the 10-min reaction time between the preparation of the sample and the analysis. [7]

4.5.3.3 Determination of the PAHs concentrations

The residual concentrations of PAHs present in methanol solution after the Fenton's oxidation were determined by liquid-liquid extraction and measured by GC/MS (Perkin Elmer, model Clarus 500, column type DB-50, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m). The sample (100 mL) was spiked with recovery standards (pyrene-D10 and benzo[a]pyrene-D12), and the PAHs were twice extracted from aqueous solution using 30 mL dichloromethane (Fisher, Canada). Next, the sample was transferred into a filter containing anhydrous Na₂SO₄ (Fisher, Canada) to remove water. The extracts (approximately 60 mL) were subsequently reduced to 10 mL using a rotary evaporator (Büchi Rotavapor – R, Rico Instrument Co.) at 30°C and kept at -4°C until analysis.

After the Fenton's oxidation, the PSQ and SQ solution was allowed to settle, and a solid/liquid separation was performed. The concentration of the PAHs present in the liquid phase was determined using the method mentioned above. For the determination of the PAHs present in the quartz, the solid phase (quartz) was dried at 55°C and then extracted using dichloromethane during 30 min in an ultrasonic bath. A mixture of recovery standards was also added to the solid sample before the solid/liquid extraction to evaluate the effect of the extraction process. The samples were then analyzed using a GC/MS.

4.5.3.4 Formation of the Fenton oxidation by-products

The by-products were identified only for the experiments carried out on the degradation of Phe, Fle and BaP present in MS solution. The sample after Fenton's oxidation was mixed with dichloromethane for 20 min. The organic phase (dichloromethane) was concentrated and analyzed using a GC/MS (Thermo Scientific, model Trace 1310 Gas Chromatograph coupled

with mass spectrometer detector ISQ, column type ZB Semi-volatile, 60 m × 0.25 mm × 0.25 µm) with a simultaneous Selected Ion and Full Ion scan. Next, a derivatization of the PAHs was carried out by adding 25 µL of N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA, Sigma, Canada) to the concentrated samples and mixing the solution for 30 min at 65°C before performing the injection into the GC/MS. This step allows the detection of polar compounds that cannot be analyzed directly because of the strong interactions occurring with the stationary phase of the chromatographic column. [20] The GC/MS analysis of the derivatized samples was performed using the same method as the method used for the non-derivatized samples.

4.6 Results and discussion

4.6.1 Effectiveness of Fenton's oxidation processes on the degradation of Phe, Fle and BaP in methanol solution (1% w/w)

4.6.1.1 Effectiveness of H₂O₂ initial concentration

One of the main factors affecting the efficiency of the Fenton oxidation is the H₂O₂ concentration. [21]. Table 4.1 presents the removal yields obtained from the Phe, Fle and BaP solutions containing methanol (MS) after the Fenton's oxidation was carried out with different H₂O₂ concentrations and reaction times, The pH was adjusted to 2.5 [22] before adding the H₂O₂ and the Fe²⁺ solution-at the same time. Initial concentrations of 7.34 Mg Phe L⁻¹, 7.23 mg Fle L⁻¹ and 6.34 Mg BaP L⁻¹ were measured in the methanol solutions. By comparison, residual concentrations of 6.83 mg Phe L⁻¹, 6.99 mg Fle L⁻¹ and 6.18 mg BaP L⁻¹ were recorded in the control assay, which corresponded to a decrease in the Phe, Fle and BaP concentrations of 7%, 3% and 2%, respectively. The highest percent of error was recorded for Phe (7%). However, the aqueous solubility of this compound is estimated at 0.95 ± 0.12 mg L⁻¹, [23] so a part of the Phe was probably soluble in the aqueous phase during the liquid/liquid extraction stage. The decrease of Fle (3%) and BaP (2%) concentration during the control assays could be considered as negligible and will not be considered.

As seen from Table 4.1, the Phe removal yields obtained after 30 min with 5 g H₂O₂ L⁻¹ was estimated at 16%, and the Phe removal yields increased to 78% when the concentration of H₂O₂ was increased to 10 g L⁻¹, due to the generation of a larger amount of hydroxyl radicals (OH[•]). At a higher H₂O₂ dose (15 g L⁻¹), the removal efficiency was approximately 85% after 30 min, and then stabilized at 92% and 93% after a period of 180 min and 360 min, respectively.

These results indicated that the H_2O_2 became the limiting parameter for further generation of OH^\cdot .

For Fle, when the H_2O_2 dosage was increased from 5 g L^{-1} to 10 g L^{-1} , the removal yield increased from 69% to 83% after only 30 min. At a concentration of $15 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, the degradation yields obtained were estimated at 85%, 87% and 98% after 30, 180 and 360 min, respectively. For BaP, the maximum degradation was reached after using high concentrations of H_2O_2 ($10\text{-}15 \text{ g L}^{-1}$) between 70 and 88% degradation. According to the results it seems that no difference were observed in rate of degradation by applying 10 or $15 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$. Domuic and Haure [24], showed that additional doses of hydrogen peroxide could help to achieve further mineralization. As the Fenton's reaction follows first order kinetics, the increase in the reagent concentration led to an increase in the degradation of organic compounds, such as Phe, Fle and BaP, possibly due to the increase in the number of active sites for H_2O_2 decomposition, which produced more OH^\cdot radicals and enhanced the oxidation rate of the organic pollutants. [25] Therefore, the concentration of H_2O_2 selected for the next experiments was 15 g L^{-1} . The increase in reaction time was not very important in the range of 180 to 360 min.

Kanel et al. [26] reported that more than 80% of a solution of H_2O_2 (5 M) was consumed within 30 min, and the degradation was almost complete after 180 min of reaction. To establish greater mineralization of PAHs and their by-products, the reaction time was extended to 180 min to ensure the complete chemical consumption. With regards to the kinetics of the reaction, the reaction times of 15 min and 60 min were added for the next assays.

4.6.2 Effect of the temperature and the reaction time

The temperature is also an important factor that could affect the performances of the Fenton's oxidation. The reaction order and the rate constant of the degradation of Phe, Fle and BaP can be determined by plotting $\ln(C_t/C_0)$ against reaction time, as defined in Eq 4.4.

Equation 4.4 $k t = - \ln (C_t/C_0)$

Where:

C_0 is the initial concentration of PAHs (mg L^{-1})

C_t is the residual concentration of PAHs at time t (min)

k is the first-order kinetic constant (min^{-1})

t is time (min)

Fig 4.1 presents the relationship between $\ln(C_t/C_0)$ and the reaction time for the degradation of Phe, Fle and BaP. The results obtained (not shown) showed that residual concentrations of Phe, Fle and BaP after 60 min and 180 min were not different. Therefore, the first 60 min of reaction seemed to be the limit to calculate the kinetic constant. Fig 4.1a showed the Phe decomposition profiles obtained for different temperatures. According to the results, the Phe degradation occurred in a pseudo-first-order reaction with a rate coefficient (k) of 0.048, 0.068 and 0.097 min^{-1} , corresponding to the experiments carried out at 20, 40 and 60°C , respectively. The experimental data obtained for Phe degradation at 20°C and 40°C fitted well to the first-order kinetics ($R^2 = 0.90$ and 0.96 , respectively). At 60°C , the Phe degradation remained stable after 30 min, which explained why the decomposition of this compound did not fit well to first-order kinetics ($R^2 = 0.72$). In this case, the increase of reaction time did not improve the degradation of Phe. This phenomenon is in agreement with the observations made by Neyens and Baeyens to enhance the sludge dewaterability using Fenton reagent [27]. According to these authors, the reaction time and the amount of H_2O_2 required for the reaction could be reduced by increasing the temperature.

The degradation of Fle showed the same behavior, the time and the degradation rate constants obtained showed the following order: $k_{60^\circ\text{C}} > k_{40^\circ\text{C}} > k_{20^\circ\text{C}}$. However, the correlation coefficients highlighted that the degradation of this compounds did not fit well to the first-order kinetics ($R^2 = 0.73, 0.79$ and 0.73 for experiments carried out at 20, 40 and 60°C , respectively). In Fig 4.1b, all the points obtained after 60 min of reaction are below their trend lines, possibly due to the completion of the Fenton's reaction before 60 min, meaning that the formation of OH^\cdot radicals was limited, which restricted the degradation of Fle. An enhancement of the degradation of Fle was also observed with an increase of the temperature. The same conclusion was reached by Detomaso et al. [28], who revealed the advantage of performing the process at a temperature higher than 70°C . However, the literature mentioned that the removal performance declines at high temperatures due to the decomposition of hydrogen peroxide, resulting in a decrease in the production of hydroxyl radicals. [29, 25, 30] Indeed, Jacobs and Testa [31] mentioned that the peroxide becomes more volatile and produces a wispy white vapor at temperatures higher than 57°C .

For BaP, high degradation rate constants were observed with the same order: $k_{60^\circ\text{C}} > k_{40^\circ\text{C}} > k_{20^\circ\text{C}}$ ($0.048; 0.036; 0.033 \text{ min}^{-1}$, respectively) (Fig 4.1c). The correlation coefficients obtained were approximately 0.8. These results were in accordance with the observation made by Homem et al. [32] who showed that an increase in the temperature from

30 to 70°C improved the degradation kinetics of BaP present in aqueous solutions. For the three PAHs tested, the temperature had a positive effect on the performance of PAH degradation using the Fenton's process. Therefore, the temperature was fixed at 60°C for the next assays.

4.6.3 Fenton oxidation of Phe, Fle and BaP in CAS solution with quartz (SQ, and PSQ)

This experiment enables the comparison of the degradation rate of 3 PAHs mixture under the same conditions by adding 15 g H₂O₂ L⁻¹, [H₂O₂]/ [Fe²⁺] at a molar ratio of 10/1 during 180 min at 60°C to demonstrate the potential competition effects of PAHs and CAS present in solutions with quartz (support).

The Fenton oxidation of a solution containing only CAS was also studied. After one minute of reaction, all CAS was degraded (data not show). Fig 4.2 shows the degradation performance of Phe, Fle and BaP present in the same solution of CAS in the presence of quartz. The Fenton reagent seemed to be more efficient for the degradation of Fle (4 aromatic rings) contrary to the benzo[a]pyrene that was more recalcitrant (5 aromatic rings). In addition, the results showed that the degradation of Phe (3 rings) exhibited intermediate performance. According to the results it seems that there was no difference between the rates of degradation of Fle and Phe. Due to the non-specificity of action of the hydroxyl radicals generated, they are distributed in a random manner in the solution. The free PAHs present in the solution were more accessible than the molecules adsorbed on the particles of quartz. Watts et al. [33] have shown that the proximity of hydroxyl radicals to PAHs is important to allow an efficient degradation. Lemaire et al. [34, 35] reported that the progressive addition of reagent is more effective than a single addition because the progressive addition minimizes the competing reactions and the rapid consumption of hydrogen peroxide.

The effect of the mixture (MeOH, quartz and quartz + CAS) on the oxidation of each PAH was also studied. Fig 4.3a shows the effect of the Fenton's oxidation on the degradation of Phe in different solutions (MS, SQ and PSQ). The degradation of the Phe present alone in the MeOH solution was important during the first 30 minutes and started to stabilize after 60 min of reaction at a percentage of 99%. Its degradation decreased to 96 and 88% in the SQ and PSQ, respectively. The degradation of Fle was complete in the three mixtures studied (Fig 4.3b). These results were in opposition to the study of Sanches et al. [36], who showed that differences in the composition of the different water matrices (laboratory grade, ground and surface waters) can influence the degradation of PAHs. The degradation of BaP, presented in

Fig 4.3c, exhibits the same behavior, showing high degradation rates between 90% (MS) and 82% (SQ and PSQ). Despite the high hydrophobicity of BaP and the presence of suspended solids that can limit the availability of hydroxyl radicals to the PAHs, the matrix effect on the Fenton's oxidation of the PAHs was not observed. The presence of CAS did not influence the degradation of PAHs in comparison to the results obtained during the experiments carried out in MeOH solutions (MS). Flotron et al. [37] studied the degradation of three PAHs (BaP, Fle and benzo[b]fluorethene) in the presence of an anionic surfactant (Brij-35). Their results showed that there was a little competition between the PAHs and the Brij-35 for OH[•] radicals, at low concentrations of surfactant. The use of methanol also consumed some of the hydroxyl radicals. The constant rate of oxidation of an alcohol with OH[•] radicals in water increased with the length of the carbon chain. [38]

According to our results, the presence of surfactant and methanol at low concentrations did not have an influence on the consumption of hydroxyl radicals, whereas the presence of other PAHs at high concentrations seemed to influence the rate of degradation of Phe, Fle and BaP. Although the structure of each PAH is expected to influence their degradation, the high degradation of Phe, Fle and BaP present in the three solutions (MS, SQ and PSQ) can be explained by the high temperature and the addition of H₂O₂ in excess compared to the initial concentrations of PAHs.

4.6.4 By-product formation

In addition to Phe, Fle and BaP measurements, the effectiveness of the Fenton's oxidation was also evaluated by measuring the Total Organic Carbon (TOC) content in the initial and oxidized solutions. The initial TOC concentration in the Phe, Fle and BaP solutions was approximately 2 900 mg L⁻¹. After 30 min, TOC removals of 73%, 67% and 66% were obtained for the solution containing Phe, Fle and BaP, respectively. The reduction of the TOC content was related to the complete mineralization of PAHs into carbon dioxide and water. Therefore, only a small fraction of PAHs was partially degraded into intermediate molecules. The identification of by-products was carried out by comparing the obtained product mass spectra with those from the library mass spectra. The main problem of the identification of by-products after the oxidation of PAHs by hydroxyl radicals is the absence of standard solutions. It was evident that an oxidation of intermediate can occur because of the increase in the pH after the addition of sodium sulfite.

The by-products, identified by GC/MS in the synthetic solutions of PAHs in methanol (MS) after 30 min, are listed in Table 4.2. These compounds show that the two main by-products (phthalic

anhydride and phthalic acid) were produced during the degradation of Phe, Fle and BaP. Both phthalic anhydride and phthalic acid were reported by some other researchers when using AOPs. Zeng et al. [39] showed the presence of phthalic anhydride, phthalic acid and benzoic acid during the degradation of BaP by ozonation in the aqueous phase. Similarly, another study showed that phthalic anhydride was formed after the Fenton's oxidation of Phe. [40]

When using BSTFA for derivatization, the hydroxyl and carboxyl compounds were detected. The derivatization rendered the by-products more volatile, favoring their detection by GC. Indeed, all free -OH and -COOH groups were converted into their volatile $-O-Si(CH_3)_3$ and $-COO-Si(CH_3)_3$, respectively. The results of silylation used to identify -OH and -COOH groups are shown in Table 4.2b.

According to the intermediates found during the oxidation of Phe, Fle and BaP, reaction pathways of Phe, Fle and BaP degradation can be proposed. Lee et al. [41] studied the Fenton oxidation position for five PAHs including BaP. The quinones formed were identified as by-products. The authors reported that the positions of oxidation of quinones corresponded with predicted positions in which the frontier electron density was high. Fig 4.4 presents proposed pathways of degradation of Phe, Fle and BaP by Fenton oxidation in methanol (1%). The main degradation processes involved the formation of quinone compounds. Subsequently, these quinone compounds were oxidized, and phthalic acid was formed, which was rapidly transformed into phthalic anhydride when applying high temperatures. Similarly, the phthalic anhydride can be transformed into phthalic acid by attacks of hydroxyl radicals. The continued oxidation leads to the formation of benzoic acid.

4.7 Conclusions

The Fenton process was investigated under different operating conditions (oxidant concentration, temperature, reaction time) in the presence of Phe, Fle, and BaP, which are representative compounds for PAHs. The degradation of Phe, Fle, and BaP present in MS, SQ or PSQ systems was proportional to the applied hydrogen peroxide dosage. Within the range of conditions studied, PAHs were degraded and partially mineralized after 30 min of the reaction. The temperature was a key parameter to enhance the mineralization, provided the oxidant concentration used was higher than the stoichiometric dose. However, at higher temperature, the oxidant could be less efficiently used, and a short reaction time is required. The main reaction products produced by Fenton's oxidation of Phe, Fle and BaP were phthalic acid, phthalic anhydride and benzoic acid.

4.8 References

- [1] M. St-Amour. Surveillance biologique de l'exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques chez des personnes vivant aux environs d'une aluminène québécoise, Thesis report, Département des Sciences de la santé communautaire, University of Sherbrooke, Qc, Canada, (2000), 126 p.
- [2] Ferrarese E, Andreottola G, Oprea IA. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *J. Hazard. Mater.* 2008;152:128-139.
- [3] Veetil DP, Mercier G, Blais JF, et al. Simultaneous removal of Cu and PAHs from dredged sediments using flotation. *J. Soils & Sediments.* 2013;13:1502-1514.
- [4] Mouton J, Mercier G, Blais JF. Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation. *Water, Air & Soil Pollut.* 2000;197:381-393.
- [5] Bisone S, Mercier G, Blais JF. Decontamination of metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from slag-polluted soil. *Environ. Technol.* 2013;34:2633-2648
- [6] Gan S, Lau E, Ng HK. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *J. Hazard. Mater.* 2009;172:532-549.
- [7] Castellazzi P, Mercier G, Blais JF. Study of an Amphoteric Surfactant in a Soil Decontamination Process Using ANS Enhanced Fluorescence: Micellar Behavior and Dosing in Synthetic and Soil Solutions. *Water, Air & Soil Pollut.* 2012;223:337-349.
- [8] Nielsen G. Traitement Physique de sols contaminés par des HAP et retraitement des concentrés de HAP pour valoriser les sols. M.Sc. report, University of Québec, Institut national de la recherche scientifique, INRS-ETE, Québec, Qc, Canada (2011), 144 p.
- [9] Simeon N., Mercier G, Blais JF, et al. Décontamination de sols pollués par les hydrocarbures aromatiques polycycliques par biodégradation en présence de substrats organiques supplémentaires. *J. Environ. Eng. & Sci.* 2008;7:467-479.
- [10] Rubio-Clemente A, Torres-Palma RA, Penuela GA. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review. *Sci. of the Total Env.* 2014;478:201-225.

- [11] Beltrán FJ, Ovejero G, Rivas J. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3. UV radiation combined with hydrogen peroxide. *Ind. & Eng. Chemistry Res.* 1996;35:883-890.
- [12] Ledakowicz S, Miller JS, Olejnik D. Oxidation of PAHs in water solution by ozone combined with ultraviolet radiation. *Int. J. Photoenergy.* 2001;3:95- 101.
- [13] Saxe JK, Allen HE, Nicol GR. Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons after surfactant-enhanced soil washing. *Environ. Eng. Sci.* 2000;17:233-244.
- [14] Walling C. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chem. Res.* 1975;8:125-131.
- [15] Bautista P, Mohedano A, Casas JA, et al. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 2008;83:1323-1338.
- [16] Zhang H, Choi HJ, Huang CP. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 2005;125:166-174.
- [17] Martí NSS, Fí J, Segura XF, et al. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.* 2003;101:315-322.
- [18] Kulik N, Trapido M, Goi A, et al. Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere.* 2008;70:1525-1531.
- [19] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, USA, (1995), pp 5-19.
- [20] Perraudin E, Budzinski H, Villenave E. Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles. *Atmospheric Env.* 207;41:6005-6017.
- [21] Babuponnusami A, Muthukumar K . A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Env. Chem. Eng.* 2014;2:557-572.
- [22] Tambosi JL, Di Domenico M, Schirmer WN, et al. Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 2006;81:1426-1432.
- [23] Shin KH, Kim KW, Seagren EA. Combined effects of pH and biosurfactant addition on solubilization and biodegradation of phenanthrene. *Applied Microbiol. & Biotechnol.* 2004;65:336-343.

- [24] Doumic LI, Haure PM, Cassanello MC, et al. Mineralization and efficiency in the homogeneous Fenton Orange G oxidation. *Applied Catalysis B: Env.* 2013;142:214-221.
- [25] Yap CL, Gan S, Ng HK. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere.* 2011;83:1414-1430.
- [26] Kanel S, Neppolian B, Choi H, et al. Heterogeneous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: Kinetics, mechanism, and implication. *Soil & Sediment Contamination.* 2003;12:101-117.
- [27] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* 2003;98:33-50.
- [28] Detomaso A, Lopez A, Lovecchio G, et al. Practical applications of the Fenton reaction to the removal of chlorinated aromatic pollutants. *Env. Sci. & Pollut. Res.* 2003;10:379-384.
- [29] Gulkaya I, Surucu GA, Dilek FB. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *J. Hazard. Mater.* 2006;136:763-769.
- [30] Aygun A, Yilmaz T, Nas B, et al. Effect of temperature on Fenton oxidation of young landfill leachate: kinetic assessment and sludge properties. *Global NEST J.* 2012;14:487-495.
- [31] Jacobs JA, Testa SM. Design considerations for in situ chemical oxidation using high pressure jetting technology. *Int. J. Soil, Sediment & Water.* 2003:51-60.
- [32] Homem V, Dias Z, Santos L, et al. Preliminary feasibility study of benzo (a) pyrene oxidative degradation by Fenton treatment. *J. Env. & Public Health.* 2009:1-6.
- [33] Watts RJ, Stanton PC, Howsawkung J, et al. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Res.* 2002;36:4283-4292.
- [34] Lemaire J, Bues M, Kabeche T, et al. Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *J. Env. Chem. Eng.* 2013;1:1261-1268.
- [35] Lemaire J, Laurent F, Leyval C, et al. PAH oxidation in aged and spiked soils investigated by column experiments. *Chemosphere.* 2013;91:406-414.
- [36] Sanches S, Leitão C, Penetra A, et al. Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources. *J. Hazard. Mater.* 2011;192:1458-1465.

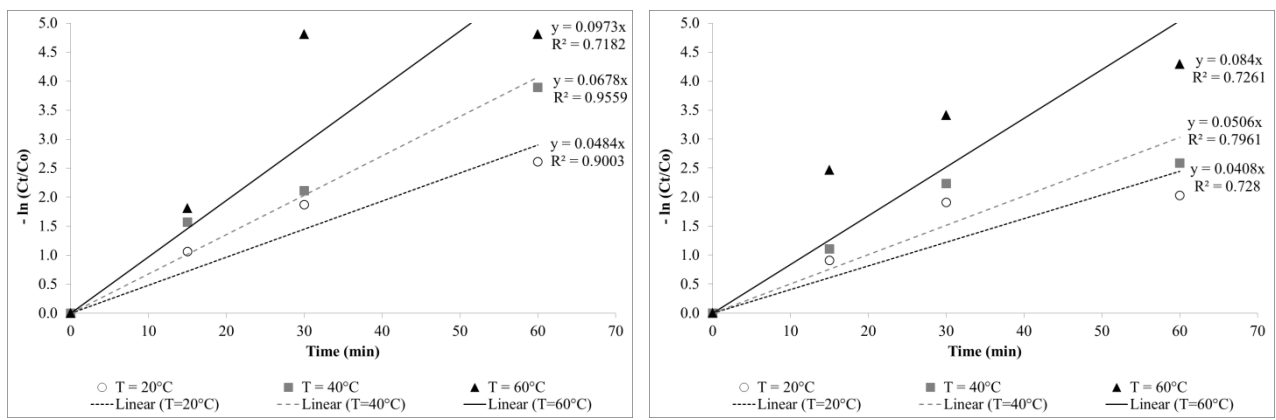
- [37] Flotron V, Delteil C, Bermond A, et al. Remediation of Matrices Contaminated by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Use of Fenton's Reagent. *Polycyclic Aromatic Compounds*. 2003;23:353-376.
- [38] Strukul, G. (2013). *Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant*, Springer Science & Business Media. (2013), Italy, 281 p.
- [39] Zeng Y, Hong PA, Wavrek DA. Integrated chemical-biological treatment of benzo [a] pyrene. *Env. Sci. & Technol*. 2000;34:854-862.
- [40] Beltran JF, González M, Rivas FJ, et al. Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water, Air & Soil Pollut*. 1998;105:685-700.
- [41] Lee BD, Iso M, Hosomi M. Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density. *Chemosphere*. 2001;42:431-435.

4.9 Figure caption list

- Figure 4.1** Kinetic degradation of Phe(a), Fle(b) and BaP(c) in 1% methanol at different temperatures (20, 40 and 60°C) by Fenton oxidation ($\text{H}_2\text{O}_2 = 15 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.5$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10$).
- Figure 4.2** Effect of Fenton's oxidation on the degradation of Phe, Fle and BaP in PSQ solution at 60°C ($\text{H}_2\text{O}_2 = 15 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.5$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10$, $[\text{Phe}]_i = 7.23 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fle}]_i = 7.63 \text{ mg L}^{-1}$ and $[\text{BaP}]_i = 7.30 \text{ mg L}^{-1}$).
- Figure 4.3** Degradation of Phe(a), Fle(b) and BaP(c) in different solutions (methanol, SQ and PSQ) ($\text{H}_2\text{O}_2 = 15 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.5$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10$, $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{Phe}]_i = 7.23 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fle}]_i = 7.63 \text{ mg L}^{-1}$ and $[\text{BaP}]_i = 7.30 \text{ mg L}^{-1}$).
- Figure 4.4** Proposed pathways of Phe, Fle and BaP degradation by Fenton oxidation.

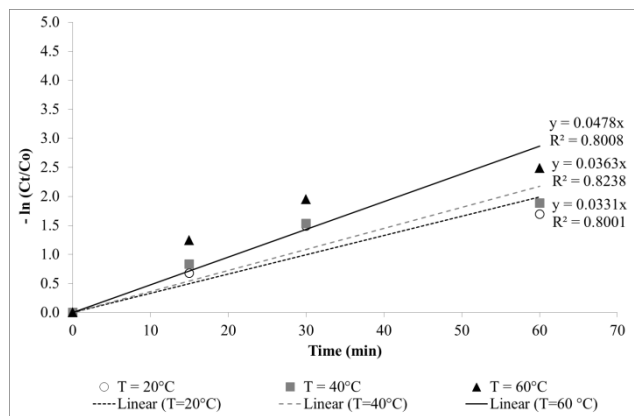
4.10 Table caption list

- Table 4.1** Phe, Fle and BaP removal yields (%) obtained after Fenton's oxidation using different H_2O_2 concentration and reaction time ($[\text{Phe}]_i = 7.34 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fle}]_i = 7.23 \text{ mg L}^{-1}$ and $[\text{BaP}]_i = 6.34 \text{ mg L}^{-1}$).
- Table 4.2** By products identified and their corresponding parent PAHs, after Fenton oxidation of Phe, Fle and BaP in 1% methanol ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 15 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.5$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 10/1$, a): products found without derivatization; b): products identified with derivatization.



a.

b.



c.

Figure 4-1 Kinetic degradation of Phe(a), Fle(b) and BaP(c) in 1% methanol at different temperatures (20, 40 and 60°C) by Fenton oxidation ($H_2O_2 = 15 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.5$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10$)

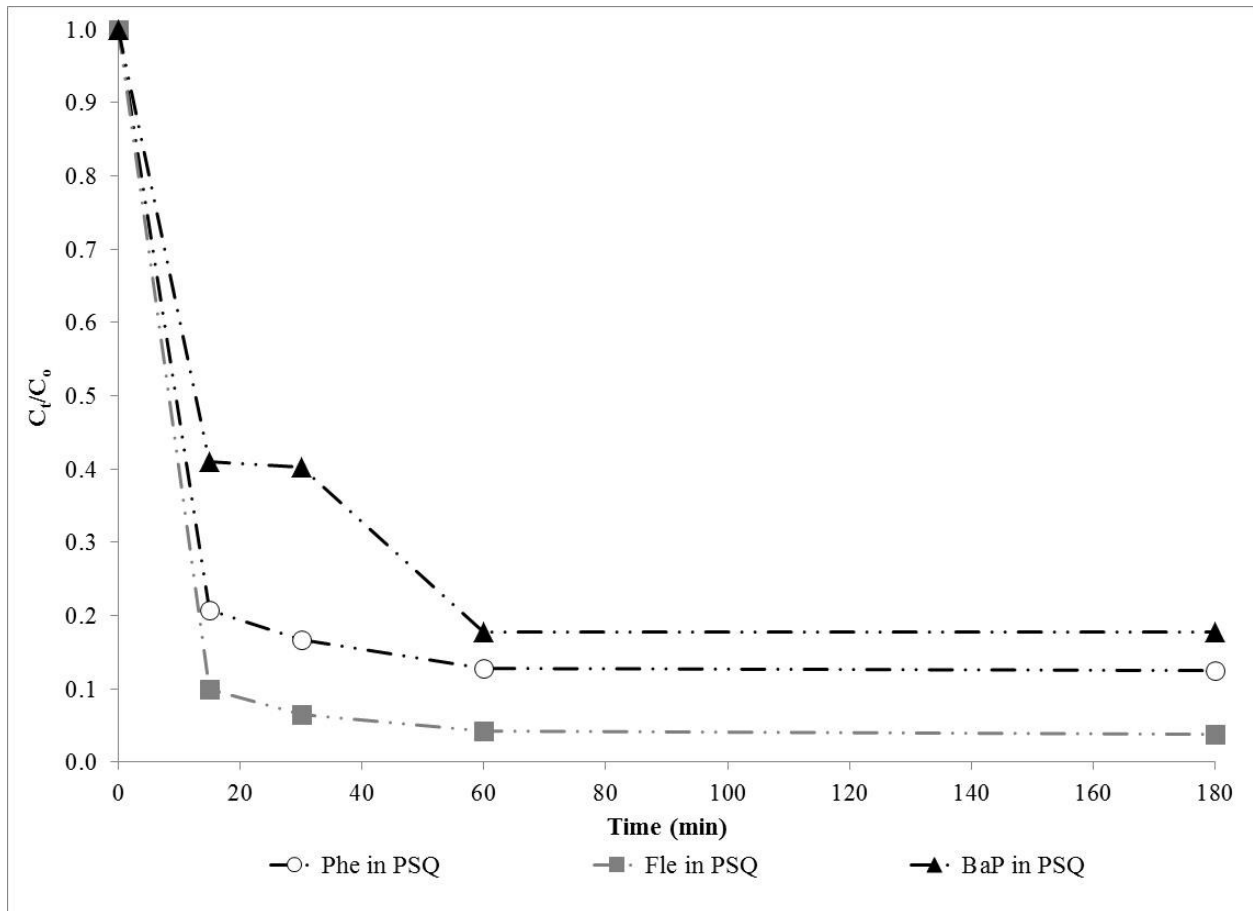
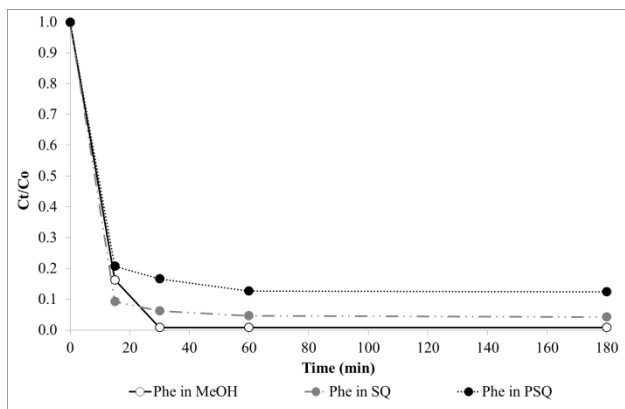
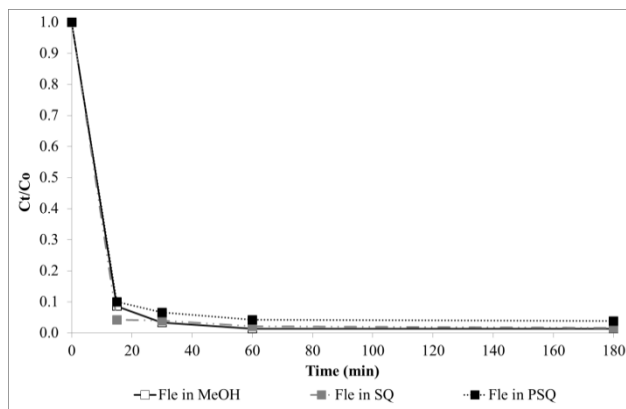


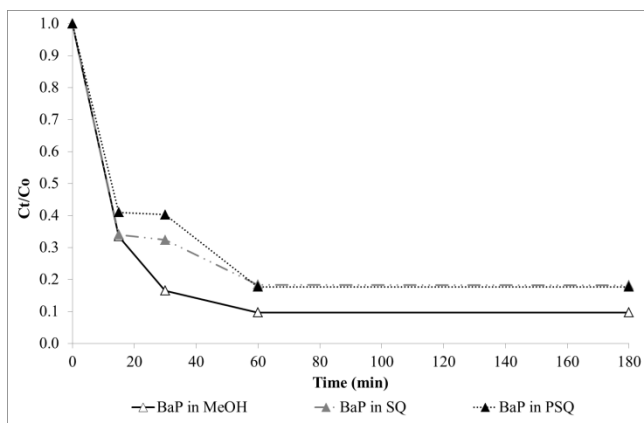
Figure 4-2 Effect of Fenton's oxidation on the degradation of Phe, Fle and BaP in PSQ solution at 60°C ($H_2O_2 = 15 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 2.5$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10$, $[Phe]_i = 7.23 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fle]_i = 7.63 \text{ mg L}^{-1}$ and $[BaP]_i = 7.30 \text{ mg L}^{-1}$)



a.



b.



c.

Figure 4-3 Degradation of Phe(a), Fle(b) and BaP(c) in different solutions (methanol, SQ and PSQ) ($H_2O_2 = 15g L^{-1}$, $pH = 2.5$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10$, $T = 60^\circ C$, $[Phe]_i = 7.23 mg L^{-1}$, $[Fle]_i = 7.63 mg L^{-1}$ and $[BaP]_i = 7.30 mg L^{-1}$)

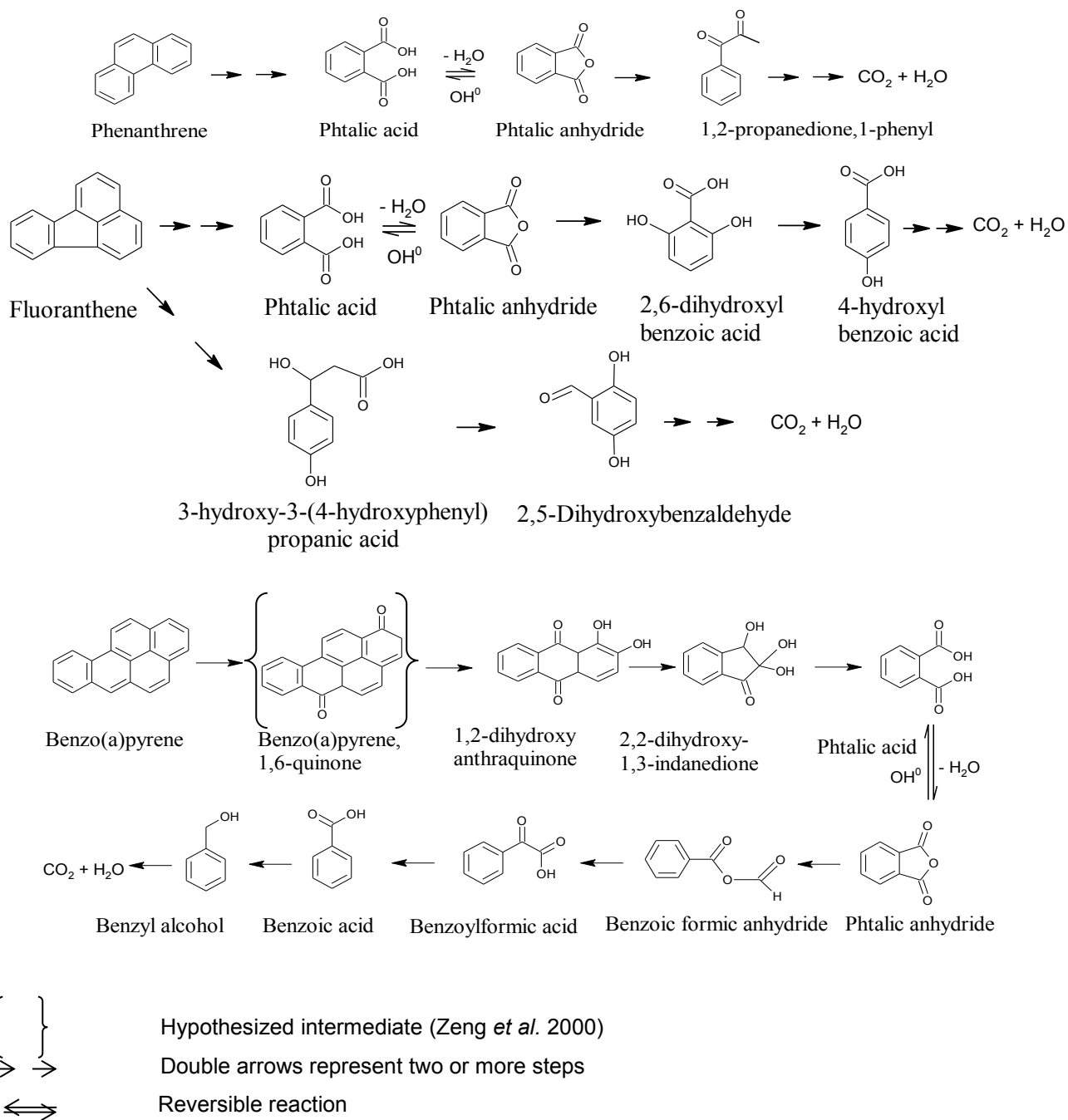


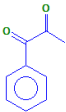
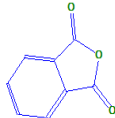
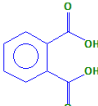
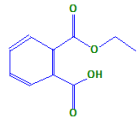
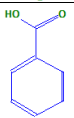
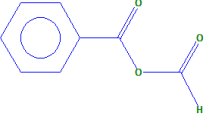
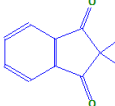
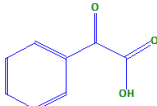
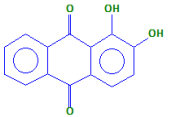
Figure 4-4 Proposed pathways of Phe, Fle and BaP degradation by Fenton oxidation

Table 4.1 Phe, Fle and BaP removal yields (%) obtained after Fenton's oxidation using different H_2O_2 concentrations and reaction time ($[\text{Phe}]_i = 7.34 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fle}]_i = 7.23 \text{ mg L}^{-1}$ and $[\text{BaP}]_i = 6.34 \text{ mg L}^{-1}$)

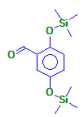
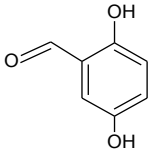
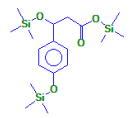
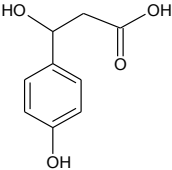
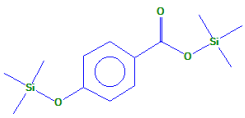
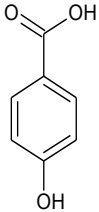
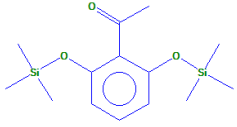
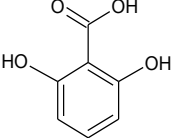
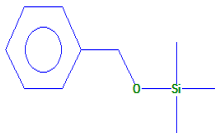
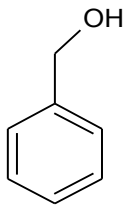
PAHs molecule	H_2O_2 (g L^{-1})	Oxidation time (min)			Control after 360 min
		30	180	360	
Phe (%)	5.0	16	86	86	7
	10	78	87	87	
	15	85	92	93	
Fle (%)	5.0	69	78	98	3
	10	83	85	98	
	15	85	87	98	
BaP (%)	5.0	49	60	61	2
	10	70	71	88	
	15	74	79	88	

Table 4.2 By products identified and their corresponding parent PAHs, after Fenton oxidation of Phe, Fle and BaP in 1% methanol ($[H_2O_2] = 15 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.5$, $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10/1$, a: products found without derivatization; b: products identified with derivatization)

a) Products found without derivatization

Identified Products	Synonyms	Formula and MW	CAS	PAH parent	N°
	Acetylbenzoyl; 1,2-Propanedione 1-phenyl;	$C_9H_8O_2$ 148	579-07-7	Phe	1
	Phthalic anhydride; 1,3-Isobenzofurandione;	$C_8H_4O_3$ 148	85-44-9	Phe, Fle, BaP	2
	Phthalic acid ; 1,2-Benzenedicarboxylic acid;	$C_8H_6O_4$ 166	88-99-3	Phe, Fle, BaP	3
	Phthalic acid, monoethyl ester; 1,2-Benzenedicarboxylic acid, monoethyl ester;	$C_{10}H_{10}O_4$ 194	2306-33-4	Fle, BaP	4
	Benzoic acid ; Benzenecarboxylic acid;	$C_7H_6O_2$ 122	65-85-0	BaP	5
	Methanol,oxo-,benzoate; Formyl benzoate; Benzoic formic anhydride;	$C_8H_6O_3$ 150	78823-32-2	BaP	6
	Ninhydrin; 1,2,3-Indantrione monohydrate; 2,2-Dihydroxy-1,3-indanedione; Trioxohydrindene monohydrate;	$C_9H_6O_4$ 178	485-47-2	BaP	7
	Phenylglyoxylic acid; Benzoylformic acid;	$C_8H_6O_3$ 150	611-73-4	BaP	8
	Alizarin; 1,2-Dihydroxyanthraquinone; Mordant Red 11;	$C_{14}H_8O_4$ 240	72-48-0	BaP	9

b) Products identified with derivatization

Derived products (Molecule and synonyme)	Corresponding products					
	Molecule	Synonyms	Formula and MW	CAS	PAH parent	N°
 2,5-bis ((trimethylsilyloxy) Benzaldehyde		2,5 Dihydroxy benzaldehyde;	C ₇ H ₆ O ₃ 138	1194-98-5	Fle	10
 Trimethylsilyl 3- ((trimethylsilyloxy) -3-(4- (trimethylsilyloxy)phenyl) propanoate;		3-hydroxy-3-(4- hydroxyphenyl) propanoic acid;	C ₉ H ₁₀ O ₄ 182	76833-34-6	Fle	11
 Benzoic acid, p- (trimethylsilyloxy)- , trimethylsilyl ester		4-hydroxybenzoic acid;	C ₇ H ₆ O ₃ 138	99-96-7	Fle	12
 2',6'- Dihydroxyacetophenone, bis(trimethylsilyl) ether		2,6-dihydroxyl benzoic acid;	C ₇ H ₆ O ₄ 154	303-07-1	Fle, BaP	13
 Silane, (benzyloxy)trimethyl		Benzyl alcohol; Benzenemethanol;	C ₇ H ₈ O 108	100-51-6	BaP	14