

Titre: Impact de la température sur la dégradation du peroxyde
Title: d'hydrogène lors de la réhabilitation in situ d'aquifères contaminés

Auteur: Émilie Savage
Author:

Date: 2018

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Savage, É. (2018). Impact de la température sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène lors de la réhabilitation in situ d'aquifères contaminés [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/3120/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3120/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Philippe Pasquier, & Benoit Courcelles
Advisors:

Programme: Génie minéral
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

IMPACT DE LA TEMPÉRATURE SUR LA DÉGRADATION DU PEROXYDE
D'HYDROGÈNE LORS DE LA RÉHABILITATION *IN SITU* D'AQUIFÈRES
CONTAMINÉS

ÉMILIE SAVAGE

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MINÉRAL)
MAI 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

IMPACT DE LA TEMPÉRATURE SUR LA DÉGRADATION DU PEROXYDE
D'HYDROGÈNE LORS DE LA RÉHABILITATION *IN SITU* D'AQUIFÈRES
CONTAMINÉS

présenté par : SAVAGE Émilie

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MARCOTTE Denis, Ph. D., président

M. PASQUIER Philippe, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. COURCELLES Benoît, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. BAUDRON Paul, Ph. D., membre

M. YNIESTA Samuel, Ph. D., membre

DÉDICACE

*À Laurent, pour son aide précieuse et son appui constant
À ma famille, pour leur soutien inconditionnel... .*

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Philippe Pasquier pour son encadrement exceptionnel malgré la distance tout au long de l'avancement du projet. Ses nombreux conseils et son expertise ont été grandement appréciés tout autant que son soutien moral.

Je tiens également à remercier le professeur Benoît Courcelles, mon codirecteur de recherche, pour son aide et son écoute lors des dernières étapes de ma maîtrise. Son point de vue externe m'a permis d'améliorer ma compréhension des processus de modélisation.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe de Technorem pour leur accueil chaleureux et leur soutien financier. Un merci particulier à Jean-Marc Lauzon et Yannick Labrecque pour les renseignements et conseils techniques tout au long de ce partenariat.

Je voudrais adresser un merci tout particulier à Manon Leduc et Jérôme Leroy pour leur soutien moral et leurs conseils judicieux durant la phase de laboratoire de ce projet de recherche.

Je remercie aussi tous mes collègues de Polytechnique que j'ai côtoyés durant ce projet de maîtrise. Merci à Fanny Eppner pour ses nombreux conseils techniques en modélisation et tout le temps passé à m'appuyer dans le développement du modèle numérique. Merci à Bernard et Pascale pour les conseils technique et le soutien moral. Merci à Janie Dufresene pour ses conseils et son sourire durant les essais en laboratoire et finalement, merci à Léo et Gabrielle, mes partenaires de bureaux pour les nombreuses discussions concernant nos projets de recherche comme nos projets de vie.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner le soutien et les encouragements fournis tout au long de la maîtrise par mes amis et mes proches. Merci à mes parents et ma soeur d'avoir cru en moi depuis le début et un merci tout particulier à Laurent pour sa patiente et ses encouragements à chaque étape du projet.

Je remercie enfin les professeurs Denis Marcotte, Paul Baudron et Samuel Yniestra d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

RÉSUMÉ

L'oxydation chimique *in situ* (OCIS) est une technique de réhabilitation des sols et d'eau souterraine contaminés. Cette technique consiste en l'injection d'oxydants puissants dans les zones contaminées par des hydrocarbures. Le contact entre l'oxydant et le contaminant crée une oxydation rapide suite à laquelle de nouveaux composés chimiques non toxiques sont produits. Quatre oxydants puissants sont souvent utilisés lors de l'OCIS : le permanganate, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le persulfate.

Dans le cadre de ce projet, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est l'oxydant étudié. Cette réaction chimique est alors nommée le réactif de Fenton. L'oxydation du peroxyde d'hydrogène au contact du fer produit divers radicaux libres très efficaces lors de la dégradation de contaminants pétroliers. Afin d'améliorer la compréhension et l'application de cette méthode, cette recherche vise à approfondir les connaissances en la matière, identifier et anticiper les comportements des réactifs ainsi qu'à quantifier, à l'aide d'un modèle numérique, le dégagement et le transfert de chaleur découlant de l'OCIS au travers d'un aquifère. La dégradation du peroxyde d'hydrogène étant une réaction chimique de type exothermique, il est prévu d'observer une augmentation de température des eaux souterraines dans lesquelles l'injection de H_2O_2 a été faite. Une eau souterraine plus chaude permettrait ensuite la stimulation de la biodégradation lors de la réhabilitation *in situ* de sites contaminés. Toutefois, le but principal recherché par cette étude est le développement d'un modèle numérique permettant de réduire la complexité de l'application de cette technique de réhabilitation.

Dans le cadre de ce projet, un protocole expérimental est développé afin de réaliser des essais de laboratoire menés à diverses températures (20, 30 et 40°C). Ces essais consistent en l'ajout de peroxyde d'hydrogène dans une solution d'eau souterraine maintenue à température fixe par un bain thermostable. Les constantes de dégradation du peroxyde d'hydrogène associées à ces températures sont alors déduites des résultats d'essais en laboratoire. Les résultats affichent une constante de dégradation qui double lorsque la température du milieu augmente de 10°C. À 20°C, la constante de dégradation est de 0.0065 1/h, à 30°C la constante est de 0.0144 1/h et à 40°C, la constante est de 0.0276 1/h. L'étude de ces résultats indique que la dégradation du peroxyde d'hydrogène se comporte comme une réaction chimique d'ordre 1. Ces valeurs permettent donc de déterminer les constantes nécessaires à l'application de la loi d'Arrhenius. Cette loi permet de prédire la constante de dégradation pour plusieurs

températures.

Les résultats de laboratoire ont démontré un impact réel de la température du milieu sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Le modèle numérique est alors développé à l'aide des constantes déduites des essais de laboratoire. Ce modèle d'éléments finis est tout d'abord validé à l'aide des essais de laboratoire à température fixe. Ensuite, un nouveau modèle permet d'étudier la variation du taux de dégradation du peroxyde d'hydrogène en fonction de la chaleur du milieu qui augmente suite au dégagement de chaleur découlant de la réaction chimique de dégradation. La dégradation du peroxyde d'hydrogène observée est alors beaucoup plus rapide. En effet, en tenant compte de la variation de température du milieu, une concentration initiale de 5 mol/L de réactif en réacteur à 10°C se dégrade en moins de 50 heures tandis qu'à température fixe, il faut une température d'au moins 40°C pour en faire autant.

Pour terminer, un aquifère simple est modélisé afin d'étudier la dégradation et le transport du réactif ainsi que le dégagement et le transfert de chaleur au travers d'un aquifère. Le modèle permet effectivement de prédire les comportements des réactifs ainsi que les variations de température dans l'aquifère. Toutefois, ce modèle montre des augmentations de température très faibles, c'est-à-dire de moins de 1°C. Ces valeurs ne permettraient pas une augmentation suffisante de la température de l'eau souterraine pour stimuler la biodégradation, mais il est important de tenir compte de la simplicité du modèle numérique développé. En effet, le modèle numérique ne tient pas compte de la composition du sol ainsi que de la présence de contaminants. Comme le modèle est basé sur les résultats de laboratoire, la dégradation simulée est seulement due au contact du peroxyde d'hydrogène dans l'eau souterraine. Il serait alors intéressant de développer un nouveau protocole expérimental tenant compte de la composition du sol et de la présence des contaminants afin d'améliorer les capacités de prédiction du modèle numérique. Le modèle développé dans le cadre de cette recherche présente donc une bonne base d'étude permettant de prédire le comportement et le transport des réactifs ainsi que le dégagement et le transfert de chaleur. Il manque cependant certaines données afin d'être utilisé dans le but de prédire les comportements réels sur le terrain lors de l'application du traitement par l'OCIS avec le peroxyde d'hydrogène comme oxydant.

ABSTRACT

In situ chemical oxidation (ISCO) is used for the remediation of contaminated soils and groundwater. This technique works by injecting a strong oxidant in sites contaminated by organic compounds like petroleum hydrocarbons. The oxidation of the contaminant yields a suite of reactive oxygen species which are not toxic. Oxidant sources for ISCO include permanganate, hydrogen peroxide, ozone, and persulfate.

For this project, hydrogen peroxide is studied. This chemical reaction is named Fenton's reagent which consists in the effective oxidation of contaminants by the free radicals generated by the contact of hydrogen peroxide and iron. The purpose of this research is to understand, identify and anticipate the behavior of the reactant and to quantify, with a numerical model, the release and heat transfer arising from the ISCO in an aquifer. The development of this model will improve the understanding and the application of this technique. Because hydrogen peroxide's decomposition is an exothermic reaction, there is a temperature increase in the groundwater where the injection took place. A warmer groundwater would increase the biodegradability of the contaminant during the remediation with hydrogen peroxide. However, the principal goal of this research project is the development of a numerical model that will reduce the complexity of the application of this remediation technique.

An experimental protocol is developed to make experiments at different temperatures (20, 30 and 40°C). Those experiments consist in the injection of hydrogen peroxide into a groundwater solution maintained at fixed temperature by a thermostable bath. The rate constants for the hydrogen peroxide decomposition associated to those temperatures are determined from the experiments. These results show that the rate constant double with every increase of 10°C. At 20°C, the rate constant is 0.0065 1/h, at 30°C it is 0.0144 1/h and at 40°C, the constant is 0.0276 1/h. Those values allowed us to calculate the parameters of the Arrhenius Law which study the variation of the reaction's rate constant in function of the temperature.

The experiment's results show an impact of the temperature on the decomposition of hydrogen peroxide. The numerical model is developed with the constants from the Arrhenius law determined in laboratory. The numerical model is validated with the experiment's results. Then, another developed model is used to study the variation of temperature in function of the heat increase generated by the decomposition of the hydrogen peroxide. The results

show an increase of the decomposition's rate of hydrogen peroxide. Indeed, with this new numerical model, an hydrogen peroxide's concentration of 5 mol/L at an initial temperature of 10°C is decomposed in less than 50 hours when the temperature is allowed to vary. To reach the same total degradation at a fixed temperature, a solution maintained at 40°C is required.

Finally, a simple aquifer is modeled to study the decomposition and transport of hydrogen peroxide as well as the heat increase and transfer inside the aquifer. The developed model can predict the behavior of the reactant and the temperature's variations. However, this model presents low temperature increases like less than 1°C . This increase is not enough to increase the groundwater temperature and stimulate the biodegradation of the contaminant. The increase of temperature observed in this model is low because of its parameters and geometry. This numerical model doesn't include the composition of the soils and the presence of contaminants. The simulated decomposition of hydrogen peroxide is based on the experiment's results which are made from a groundwater sample only. Then, it would be interesting to make new experiments with soils and contaminants and improve this numerical model which is a good base of study of the application of ISCO in aquifer. It would need some data to complete the modeling and then study the real behavior of the reactant and the heat increase and transfer when ISCO is applied on a contaminated site.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xvii
 CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Problématique	3
1.2 Objectif de la recherche	4
1.3 Plan du mémoire	4
 CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	6
2.1 Les réactions chimiques	6
2.1.1 Cinétique de réaction	6
2.1.2 Réaction chimique d'équilibre	8
2.2 Le réactif de Fenton	9
2.2.1 Radical hydroxyle	10
2.3 Peroxyde d'Hydrogène Catalysé (PHC)	11
2.3.1 Radicaux libres et autres intermédiaires	12
2.3.2 La variation du pH	13
2.3.3 Concentration du peroxyde d'hydrogène	14
2.3.4 Les catalyseurs	14
2.3.5 Facteurs influençant l'efficacité de l'oxydation	20
2.3.6 La température	21
2.3.7 Toxicité sur les microorganismes	23
2.4 Avantages du traitement par OCIS combiné au PHC	23

2.5 Limitation de l'OCIS combiné au PHC	24
2.6 Modèle de prédiction de la cinétique de dégradation du peroxyde d'hydrogène	26
CHAPITRE 3 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	28
3.1 Objectif	28
3.2 Montage expérimental	29
3.3 Protocole expérimental	30
3.3.1 Paramètres étudiés	30
3.3.2 Manipulations	35
3.3.3 Essais à température variable	37
3.4 Hypothèses et limitations	38
CHAPITRE 4 INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DE LABORATOIRE	40
4.1 Dégradation du peroxyde d'hydrogène	40
4.1.1 Détermination des k_{obs}	44
4.1.2 Développement de la loi d'Arrhenius	47
4.2 Le pH	49
4.3 L'ORP	50
CHAPITRE 5 MODÉLISATION NUMÉRIQUE DES ESSAIS DE LABORATOIRE	52
5.1 Température fixe en réacteur	52
5.1.1 Modèle numérique de dégradation	52
5.1.2 Résultats numériques et interprétation	53
5.1.3 Analyse des résultats	55
5.2 Température variable en réacteur	58
5.2.1 Modèle numérique à température variable	58
5.2.2 Résultats numériques et interprétation	59
5.2.3 Analyse des résultats	61
CHAPITRE 6 MODÈLE NUMÉRIQUE COUPLÉ EN AQUIFÈRE	65
6.1 Principes de modélisation numérique	65
6.1.1 Géométrie et discréttisation spatiale	65
6.1.2 Écoulement en milieu poreux	67
6.1.3 Transport réactif	68
6.1.4 Transfert de chaleur	69
6.1.5 Conditions frontières et solution initiale	70
6.2 Modèle en aquifère simplifié	72

6.2.1	Résultats et interprétations	72
6.2.2	Analyse des résultats	76
6.3	Modèle en aquifère avec une dégradation accélérée	81
6.3.1	Résultats et interprétations	85
6.3.2	Impact du facteur multiplicatif du taux de dégradation	85
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE		91
7.1	Impact de la température du milieu sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène	91
7.2	Impact de la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène sur son temps de dégradation	92
7.3	Modèle en aquifère	92
7.3.1	Comportement des réactifs	93
7.3.2	Quantification du dégagement de chaleur découlant de l'OCIS	94
7.4	Limites des essais de laboratoire	95
7.5	Limites du modèle en aquifère	97
7.5.1	Paramètres du modèle numérique	98
7.5.2	Géométrie du modèle numérique	98
CHAPITRE 8 CONCLUSION		100
8.1	Synthèse des travaux	100
8.2	Limitations de la solution proposée	101
8.3	Améliorations futures	102
RÉFÉRENCES		103

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Description des différents ordres d'une réaction n'impliquant qu'un seul réactif. Information tirée de Servant et Tournier (1983) ainsi que Fetter (2008).	7
Tableau 2.2	Constante de dégradation de divers contaminants en présence du radical hydroxyle OH [•] . Tirée de Watts (2005).	11
Tableau 2.3	Propriétés des différents oxydes de fer. Tirée de Siegrist <i>et al.</i> (2011).	18
Tableau 3.1	Résultats des incertitudes reliées aux mesures de concentration de peroxyde d'hydrogène.	33
Tableau 3.2	Pourcentages d'évaporation définis lors des essais en laboratoire après 60h.	38
Tableau 4.1	Pourcentage de dégradation de peroxyde d'hydrogène en fonction du type d'essai et de la température (après 48 heures).	42
Tableau 4.2	Coefficients de corrélation des ordres de réaction à 20, 30 et 40°C. . . .	47
Tableau 4.3	Synthèse des constantes de dégradation calculées (k_{obs}) à l'aide des résultats de laboratoire.	47
Tableau 5.1	Moyenne des pourcentages des erreurs entre les points expérimentaux et la courbe modélisée pour la dégradation du peroxyde d'hydrogène.	55
Tableau 5.2	Temps nécessaire à la dégradation de 50% de H_2O_2 en fonction de la température du milieu.	56
Tableau 5.3	Temps nécessaire à la dégradation de 50% de H_2O_2 en fonction de la concentration initiale.	63
Tableau 6.1	Paramètres géométriques du modèle numérique	66
Tableau 6.2	Propriétés hydrogéologiques du modèle numérique.	69
Tableau 6.3	Propriétés thermiques du modèle numérique.	70
Tableau 6.4	Temps précis d'injection simulées.	72

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Répartition des techniques de réhabilitation utilisées. Tirée de (Hébert et Bernard, 2013).	2
Figure 2.1	Dégénération de l'atrazine en fonction de la concentration de peroxyde d'hydrogène. Tirée de Cheng <i>et al.</i> (2016b).	15
Figure 2.2	Nombre d'études réalisées en fonction du pH. Tirée de Siegrist <i>et al.</i> (2011).	16
Figure 2.3	Taux de dégradation du peroxyde d'hydrogène en fonction de l'oxyde utilisé. Tirée de Teel <i>et al.</i> (2007).	19
Figure 2.4	Dégénération du peroxyde d'hydrogène non stabilisé en fonction du pourcentage de fer dans la goethite présente sur le site pour un pH de 7. Tirée de Watts <i>et al.</i> (1999).	20
Figure 2.5	Température du milieu en fonction de la concentration de peroxyde d'hydrogène. Tirée de Cheng <i>et al.</i> (2016b).	22
Figure 2.6	Effets de différents stabilisateurs sur la durée de vie du peroxyde d'hydrogène dans une argile sableuse. (a) 10 mM de stabilisateur, (b) 1 M ou 250 mM de stabilisateur. Tirée de Watts <i>et al.</i> (2007).	25
Figure 2.7	Comparaison du modèle de prédiction (trait plein) avec des résultats de laboratoire (points) de la dégradation de la quinoléine à pH de 7.6 à 8.0. Tirée de Miller et Valentine (1995).	27
Figure 3.1	Exemple de couvercle utilisé durant les essais en laboratoire.	30
Figure 3.2	Montage expérimental des essais en laboratoire.	31
Figure 3.3	Coloration de l'échantillon pour la mesure de concentration en peroxyde d'hydrogène.	32
Figure 3.4	Espace de travail pour les manipulations liées à la mesure de concentration du peroxyde d'hydrogène à gauche et pour les dilutions à droite.	32
Figure 3.5	Présentation des incertitudes reliées aux mesures de concentration en peroxyde d'hydrogène suite aux dilutions et à la mesure prise par le colorimètre SMART3.	34
Figure 3.6	Espace de travail pour la prise des mesures du pH, de la température ainsi que de l'ORP.	35
Figure 3.7	Schéma du mélange de solution de H_2O_2 et d'eau souterraine.	36
Figure 4.1	Évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans le temps à 20°C pour les essais dans l'eau souterraine et les blancs.	41

Figure 4.2	Évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans le temps à $30^{\circ}C$ pour les essais dans l'eau souterraine et les blancs.	41
Figure 4.3	Évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans le temps à $40^{\circ}C$ pour les essais dans l'eau souterraine et les blancs.	42
Figure 4.4	Évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans le temps.	43
Figure 4.5	Évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène normalisée en fonction du temps.	44
Figure 4.6	Détermination de l'ordre de réaction à $20^{\circ}C$	45
Figure 4.7	Détermination de l'ordre de réaction à $30^{\circ}C$	46
Figure 4.8	Détermination de l'ordre de réaction à $40^{\circ}C$	46
Figure 4.9	Détermination des paramètres de la loi d'Arrhenius.	48
Figure 4.10	Validation des paramètres calculés de la loi d'Arrhenius.	49
Figure 4.11	Évolution du pH durant la dégradation du peroxyde d'hydrogène. . .	50
Figure 4.12	Évolution de l'ORP durant la dégradation du peroxyde d'hydrogène. .	51
Figure 5.1	Comparaison des résultats en laboratoire (astérisques verts) avec les résultats numériques (ligne bleue) à $20^{\circ}C$ ($[H_2O_2]_{ini} = 1.65\ mol/L$). .	53
Figure 5.2	Comparaison des résultats en laboratoire (astérisques verts) avec les résultats numériques (ligne bleue) à $30^{\circ}C$ ($[H_2O_2]_{ini} = 2\ mol/L$). .	54
Figure 5.3	Comparaison des résultats en laboratoire (astérisques verts) avec les résultats numériques (ligne bleue) à $40^{\circ}C$ ($[H_2O_2]_{ini} = 1.75\ mol/L$). .	54
Figure 5.4	Effet de la température sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène. .	56
Figure 5.5	Effet de la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Données tirées de simulations à température fixe de $30^{\circ}C$	57
Figure 5.6	Comparaison des résultats numériques de la dégradation du peroxyde d'hydrogène à diverses températures fixes ($10^{\circ}C$ - $50^{\circ}C$) et à température variable.	60
Figure 5.7	Comparaison des résultats numériques de la constante de dégradation du peroxyde d'hydrogène et de la température du milieu découlant de la dégradation du peroxyde d'hydrogène pour une $[H_2O_2]_{ini} = 2\ mol/L$. .	61
Figure 5.8	Dégredation du peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations initiales.	62
Figure 5.9	Évolution de la constante de dégradation k_{obs} à différentes concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène.	64
Figure 5.10	Évolution de la température du milieu à différentes concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène.	64

Figure 6.1	Conditions frontières et géométrie simplifiée pour le modèle numérique. Le puits d'injection est affiché en bleu, le tube imperméable en blanc, la couche de sable en vert et le silt en beige.	67
Figure 6.2	Maillage utilisé dans le modèle numérique	68
Figure 6.3	Concentration en H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère à la fin de l'injection de H_2O_2 , soit après 30 minutes de simulation.	74
Figure 6.4	Concentration en H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère à la fin de l'injection d'eau, après environ 2 heures de simulation (temps précis de 7500 secondes).	75
Figure 6.5	Concentration en H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère après 160 heures.	77
Figure 6.6	Variation de concentration de peroxyde d'hydrogène à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable de l'aquifère.	78
Figure 6.7	Concentrations maximales obtenues à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable et imperméable.	78
Figure 6.8	Taux de dégradation du peroxyde d'hydrogène ($R_{H_2O_2}$) en $kg/(m^3 \cdot s)$ en fonction du temps.	80
Figure 6.9	Variation de température observée à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable de l'aquifère.	81
Figure 6.10	Températures maximales obtenues à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable et imperméable.	81
Figure 6.11	Concentration en H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère vers la fin de l'injection de H_2O_2 (30 minutes).	83
Figure 6.12	Concentration en H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère vers la fin de l'injection d'eau (7500s).	84
Figure 6.13	Concentration en H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère après 10 heures.	86
Figure 6.14	Variation de concentration de peroxyde d'hydrogène à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable de l'aquifère.	87
Figure 6.15	Concentrations maximales obtenues à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable et imperméable.	87
Figure 6.16	Variation de température observée à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable et imperméable.	88
Figure 6.17	Températures maximales obtenues à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable et imperméable.	88

Figure 6.18	Concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps selon différents facteurs multiplicatifs du taux de dégradation observé à l'embouchure du puits et de la couche perméable. La courbe bleue est superposée à la courbe orange.	89
Figure 6.19	Taux de réaction du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps selon différents facteurs multiplicatifs du taux de dégradation observé à l'embouchure du puits et de la couche perméable.	90
Figure 6.20	Température du milieu en fonction du temps selon différents facteurs multiplicatifs du taux de dégradation observé à la jonction du puits et de la couche perméable.	90
Figure 7.1	Comparaison des résultats en laboratoire (astérisques verts) avec les résultats numériques (ligne bleu) à $[H_2O_2]_{ini} = 5\text{ mol}/m^3$	97
Figure 7.2	Concentration de H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère à la fin de l'injection de H_2O_2 (1980s).	99

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

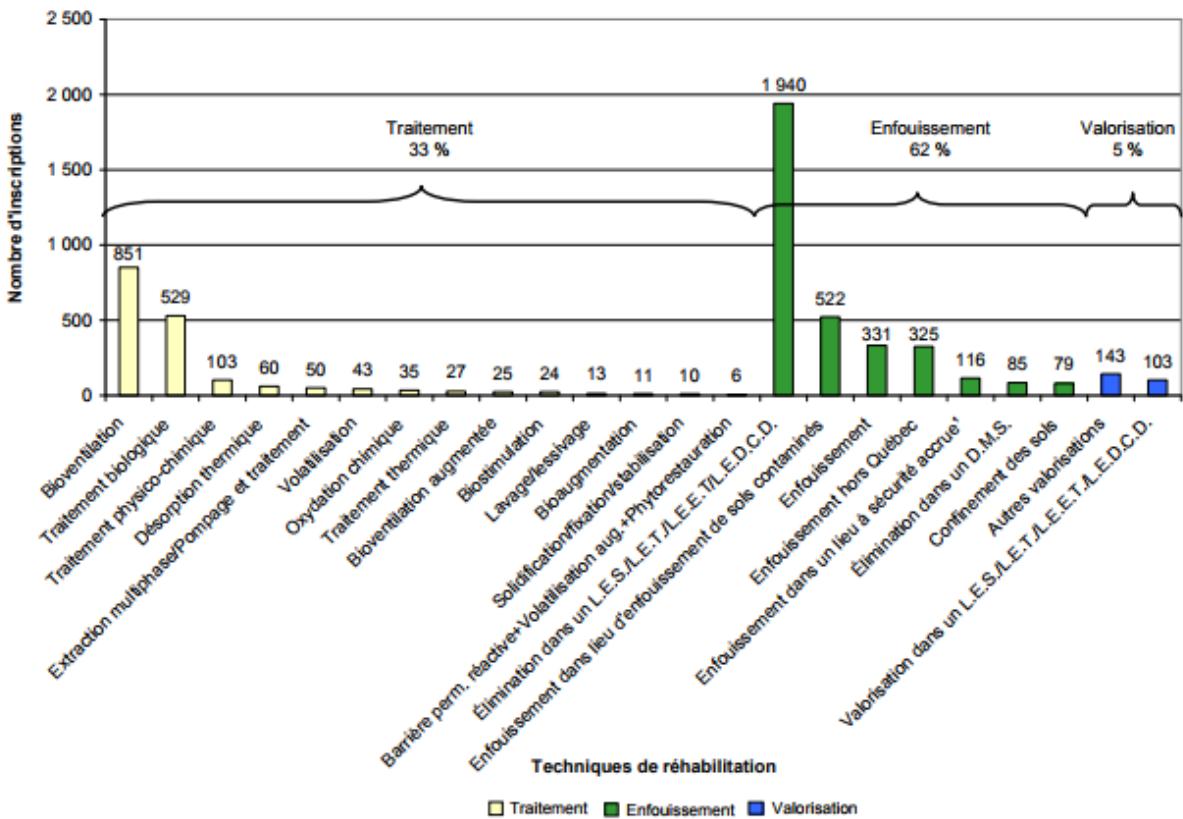
PHC	Peroxyde d'Hydrogène Catalysé
OCIS	Oxydation Chimique <i>In Situ</i>
ISCO	<i>In situ</i> Chemical Oxidation
ORP	Potentiel d'Oxydo-Réduction
EDO	Équation Différentielle Ordinaire
TCE	Trichloroéthylène
PCE	Perchloroéthylène
DNAPL	Dense Non Aqueous Phase Liquid
BTEX	Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylène
<i>M</i>	Molarité (<i>mol/L</i>)
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène
k_{obs}	Constante de dégradation observée en laboratoire
$R_{H_2O_2}$	Taux de dégradation du peroxyde d'hydrogène

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Dans le domaine de l'environnement, les connaissances scientifiques, les lois environnementales et leurs usages ont beaucoup progressé au cours des dernières décennies. Auparavant, plusieurs problèmes environnementaux étaient méconnus dus au manque de connaissances en la matière. Le manque de compréhension scientifique des processus impliqués dans la décomposition de ces composés chimiques ainsi que l'application de réglementations inadéquates ont mené à la contamination de plusieurs sites. Des cas de contamination importante comme *Love Canal* dans l'état de New York, près de la frontière entre les États-Unis et le Canada, ainsi que le cas de la ville de Mercier en Montérégie ont mené à la création de règlements et politiques environnementales durant les années 70 (Ville de Mercier, 2012; Beck, 1979). Par contre, la venue d'une réglementation environnementale a été tardive et plusieurs milliers de sites sont actuellement toujours contaminés au Canada. Plus précisément, il y aurait plus de 23 078 sites fédéraux contaminés (Secrétariat du Conseil du Trésor du Canada, 2016) et plus de 7 812 recensés en 2010 au Québec (Hébert et Bernard, 2013). L'existence de ces sites contaminés est un enjeu de société considérable qui pose un danger immédiat et futur pour la santé publique et pour l'environnement.

Il existe différentes techniques de réhabilitation de sites développées pour retirer les sources de contamination de l'environnement. Les différents approches utilisées sont les techniques d'enfouissement, de traitement et de valorisation (Hébert et Bernard, 2013). Les techniques d'enfouissement consistent en l'extraction, le transport et l'enfouissement des sols tandis que les techniques de traitement *in situ* se font directement sur le site contaminé. Les techniques de valorisation, pour leur part, consistent en la réutilisation sécuritaire de sols contaminés conformément à la réglementation en vigueur. La Figure 1.1 présente le nombre de sites dans lesquels les différents types de techniques mentionnés ont été utilisés. Par exemple, seulement 35 cas ont été traités par oxydation chimique sur un total de 4 371 sites. Ces chiffres démontrent une grande utilisation de techniques d'enfouissement au détriment des techniques de traitement ; 62% d'enfouissement contre 33% de traitement. Encore aujourd'hui au Québec, les techniques d'enfouissement des sols contaminés sont souvent favorisées puisque les lois et règlements québécois le permettent et qu'elles sont souvent les moins coûteuses. Les techniques de traitement, souvent plus complexes et coûteuses sont alors délaissées.

Aujourd'hui, les sites d'enfouissement québécois commencent à atteindre leurs limites de



¹ Cette option n'est plus permise depuis l'entrée en vigueur du Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés (RESC) – Juillet 2001.

Figure 1.1 Répartition des techniques de réhabilitation utilisées. Tirée de (Hébert et Bernard, 2013).

remplissage. À moyen terme, il sera donc nécessaire d'appliquer davantage des techniques de réhabilitation *in situ*, même si elles sont plus coûteuses. La spécificité de chaque site reste toutefois un défi de taille lors de l'application des techniques de traitement. En effet, il faut tenir compte de la géologie, des propriétés des sols et des ensembles de contaminants variés. Au cours des 25 dernières années, beaucoup d'études ont été faites sur les multiples techniques de traitement des sols et des eaux souterraines afin de faciliter l'application de celles-ci et réduire leurs coûts. De plus, en termes de développement durable, il serait préférable de valoriser les techniques de traitement. Selon Dufresne (2013), l'oxydation chimique *in situ* (OCIS), la bioventilation/biodégradation *in situ* et la biopile sont des techniques communément utilisées au Québec et considérées comme étant les technologies les plus durables. Il y a donc avantage à étudier les techniques de traitement de sols et d'eau souterraine, car elles présentent de faibles répercussions sur l'environnement, les travailleurs et la population.

Au 31 décembre 2010, le Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec a répertorié les sites contaminés en fonction du type de contaminant présent. Au total, 73% des sites présentaient une contamination organique (Hébert et Bernard, 2013). L'OCIS, apparue dans les années 90 pour le traitement des eaux usées, est une technique de réhabilitation qui se prête bien à la dégradation de ce contaminant. Cette technique consiste en l'injection d'oxydants chimiques puissants dans les sols et les eaux souterraines afin de dégrader les contaminants. Les quatre oxydants principaux utilisés sont le permanganate, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le persulfate (Siegrist *et al.*, 2011). Le peroxyde d'hydrogène a été le premier oxydant à être étudié en laboratoire via la réaction de Fenton qui a été découverte par Fenton en 1894 (Watts et Teel, 2006; Siegrist *et al.*, 2011). Cette technique permet la génération de radicaux libres pouvant dégrader rapidement et efficacement les contaminants.

1.1 Problématique

Le réactif de Fenton est un réactif courant et efficace pour la mise en oeuvre de l'OCIS et est fréquemment utilisé au Québec. Par contre, plusieurs limitations sont à prendre en compte lors de son application. En effet, il est difficile de prédire le comportement du réactif dans les sols et dans l'eau souterraine puisque le peroxyde d'hydrogène peut réagir avec plusieurs éléments inhibiteurs dont la matière organique, les carbonates, le pH et les métaux. De plus, la température du milieu joue un rôle important sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène, qui est exothermique. Ces réactions chimiques sont alors imprévisibles compte tenu du dégagement de chaleur découlant de l'OCIS qui influence ensuite le taux de dégradation du peroxyde d'hydrogène.

En plus des problèmes générés par les composés chimiques présents dans les sols et l'eau souterraine, la perméabilité et l'hétérogénéité des sols influencent la migration de l'agent oxydant, ce qui complexifie le cheminement du réactif de Fenton jusqu'à la zone cible. Il n'est donc pas toujours possible pour le peroxyde d'hydrogène d'atteindre le contaminant ciblé afin de l'oxyder. Le peroxyde d'hydrogène a tendance à se dégrader avant d'avoir atteint sa cible, ce qui diminue son efficacité lorsque les contaminants sont situés en périphérie du puits d'injection.

Toutes ces limitations nuisent à l'efficacité de cette technique et surtout à la planification de la réhabilitation du site en question puisqu'il est difficile de prévoir le comportement des réactifs dans de telles conditions. Afin de remédier à ce type de problème, des outils de

simulations sont généralement utilisés. Toutefois, les effets de la température sont rarement pris en compte. Un modèle numérique complet décrivant les écoulements de l'eau souterraine ainsi que les réactions chimiques en jeu, y compris l'influence de la température, permettrait de mieux déterminer la quantité de peroxyde d'hydrogène requis à la réhabilitation d'un site, de mieux concevoir le champ d'application des puits d'injections et le temps nécessaire à la réhabilitation d'un site.

1.2 Objectif de la recherche

Ce projet de recherche vise une meilleure compréhension des mécanismes rattachés à la réaction de Fenton ainsi que la quantification de chaleur découlant de l'OCIS dans un aquifère contaminé. Une meilleure compréhension du dégagement de chaleur permettrait de prévoir adéquatement la dégradation du peroxyde d'hydrogène ainsi que l'augmentation de température dans l'eau souterraine, produisant ainsi des conditions favorables à la biodégradation suite au traitement par injection du réactif de Fenton. Ceci permettrait d'éviter l'usage abusif et inutile de produits chimiques et ainsi de sauver des coûts de traitement. Pour ce faire, le développement d'un modèle d'éléments finis multiphysiques intégrant les écoulements en milieux poreux, la dégradation et le transport des réactifs, ainsi que le transfert de chaleur découlant de l'OCIS est nécessaire. Ce modèle permettra donc de remédier à divers problèmes lors de l'application de la technique d'OCIS au peroxyde d'hydrogène. Subséquemment à cet objectif général, trois objectifs spécifiques sont visés :

1. Développer un protocole expérimental pour la réalisation d'essais en réacteur qui permettrait de déterminer les constantes de dégradation du peroxyde d'hydrogène à différentes températures.
2. Identifier les constantes de dégradation et les comparer aux prévisions de la loi d'Arrhenius.
3. Développer un modèle numérique permettant d'identifier et d'anticiper les comportements des réactifs, ainsi que de quantifier la chaleur découlant de la dégradation du peroxyde d'hydrogène.

1.3 Plan du mémoire

Ce mémoire de maîtrise est divisé en huit chapitres incluant l'introduction et la conclusion. Le chapitre suivant décrit les réactions chimiques impliquées lors de la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Ce chapitre présente aussi la théorie relative à l'OCIS et du réactif de

Fenton. Le chapitre 3 décrit le protocole expérimental détaillé permettant de déterminer les différentes constantes de dégradation du peroxyde d'hydrogène en fonction de la température du milieu. Le chapitre 4 décrit l'interprétation des résultats obtenus durant les essais de laboratoire ainsi que les constantes expérimentales associées à la loi d'Arrhenius. Les résultats de la modélisation des essais de laboratoire sont ensuite présentés et interprétés au chapitre 5. Le chapitre 6 décrit la théorie derrière le modèle numérique couplé en aquifère développé ainsi que les résultats multiphysiques obtenus à l'aide de ce modèle. Le chapitre 7 comprend la discussion générale décrivant, entre autres, les résultats et leurs impacts. Ce chapitre développera en détail des limites du modèle numérique développé en fonction des essais de laboratoire et des analyses tirées de cette étude. Finalement, le chapitre 8 présente les principales conclusions du mémoire.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

L'étude de la dégradation du peroxyde d'hydrogène ainsi que la quantification de chaleur associée nécessite de comprendre les réactions chimiques impliquées et les mécanismes associés. Ainsi, une revue des travaux consacrés aux réactions impliquant le peroxyde d'hydrogène et certains catalyseurs, le fer par exemple, est présentée dans ce chapitre. Les grands thèmes présentés sont les réactions chimiques, le réactif de Fenton ainsi que son amélioration pour le traitement *in situ*; le Peroxyde d'Hydrogène Catalysé (PHC), les avantages et les limitations de cette technologie et finalement les différents modèles de prédiction existants et celui développé dans le cadre de ce projet.

2.1 Les réactions chimiques

L'objectif de ce projet étant d'étudier la quantification du transfert de chaleur découlant de l'application d'OCIS à l'aide d'un modèle numérique décrivant le comportement des espèces chimiques en jeu, un modèle détaillant la chimie des réactions est nécessaire. Plusieurs réactions chimiques sont alors intégrées au modèle d'éléments finis. Celles-ci permettent de suivre l'évolution des concentrations de différentes espèces chimiques lors de la réhabilitation du site contaminé. Ces réactions doivent être étudiées différemment en fonction de l'état de la réaction, c'est-à-dire en régime transitoire (cinétique de réaction) ou permanent (équilibre).

2.1.1 Cinétique de réaction

La cinétique de réaction est l'étude de la vitesse à laquelle la réaction chimique se produit. En effet, lorsque les réactions chimiques sont lentes ou lorsqu'on les observe sur une courte période, la variation des concentrations des réactifs et des produits en fonction du temps peut alors être étudiée. Un exemple de réaction est fourni par l'équation 2.1 où a , b , c et d représentent le nombre de molécules de chaque composant. Ce sont les coefficients stœchiométriques. De plus, la réaction n'est pas réversible, c'est-à-dire que les réactifs A et B se transforment en produits C et D jusqu'à l'épuisement des réactifs.



L'étude de cette réaction chimique se fait à l'aide d'une constante de réaction k qui est décrite par l'équation 2.2. La constante de réactions k est plus précisément une constante

de proportionnalité dépendant de la nature des réactifs et de la température (Servant et Tournier, 1983) :

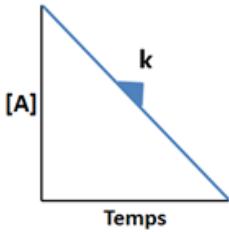
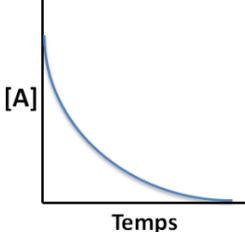
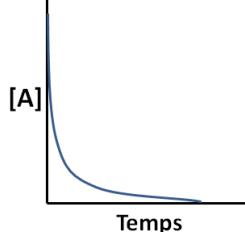
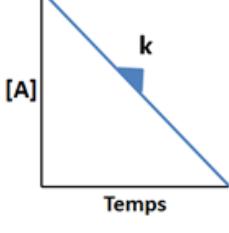
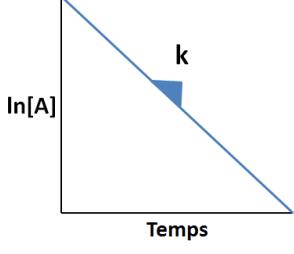
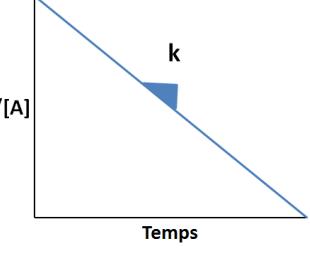
$$R = \frac{-\partial A}{\partial t} = k \cdot A^p \cdot B^q \quad (2.2)$$

où R est le taux de réaction, A et B les réactifs, t le temps et p et q des constantes décrivant l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif considéré (Fetter, 2008). L'ordre global de la réaction est ensuite défini par la somme de p et q .

Dans le cas d'une réaction n'impliquant qu'un seul réactif (équation 2.3), l'ordre de réaction peut être déterminé à l'aide de la courbe expérimentale de concentration du réactif étudié (A). Le tableau 2.1 présente les caractéristiques des principaux ordres d'une réaction.



Tableau 2.1 Description des différents ordres d'une réaction n'impliquant qu'un seul réactif. Information tirée de Servant et Tournier (1983) ainsi que Fetter (2008).

Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
$R = \frac{-\partial A}{\partial t} = k$	$R = \frac{-\partial A}{\partial t} = k \cdot [A]$	$R = \frac{-\partial A}{\partial t} = k \cdot [A]^2$
		
$[A] = [A]_0 - kt$	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
		

Sommairement, une réaction chimique d'ordre zéro est caractérisée par une relation linéaire entre la concentration du réactif A et le temps. De plus, la constante de réaction k est mesurée en M/s . Une réaction chimique d'ordre 1 est caractérisée par une dépendance linéaire de $\ln [A]$ en fonction du temps. La constante k est alors mesurée en s^{-1} . Enfin, une réaction chimique d'ordre 2 est caractérisée par une dépendance linéaire de $1/[A]$ en fonction du temps et la constante k est mesurée en $(M \cdot s)^{-1}$.

En laboratoire ou sur le terrain, il est possible d'observer des courbes de dégradation différentes de celles présentées au tableau 2.1. En effet, il existe aussi des réactions nommées pseudo-cinétique de premier ordre ou de deuxième ordre. Dans plusieurs études, la réaction de dégradation du peroxyde d'hydrogène est décrite comme étant une pseudo-cinétique de premier ordre (De Laat et Gallard, 1999; Gallard et De Laat, 2000; Siegrist *et al.*, 2011; Petigara *et al.*, 2002). La pseudo-cinétique de premier ordre est définie par les équations 2.4 et 2.5 :

$$r = k \cdot [A] [B] = k' \cdot [A] \quad (2.4)$$

où la constante de pseudo-cinétique de premier ordre est définie comme suit :

$$k' = k \cdot [B] \quad (2.5)$$

2.1.2 Réaction chimique d'équilibre

Lorsqu'une réaction chimique est réversible et que celle-ci est instantanée, elle est décrite comme étant une réaction chimique d'équilibre (Walsh *et al.*, 1984). Une réaction chimique d'équilibre est une réaction qui se produit presque instantanément, c'est-à-dire en quelques millisecondes, jusqu'à l'atteinte de l'équilibre chimique. En effet, lorsque l'équilibre est atteint, la concentration des produits et des réactifs ne varie plus dans le temps. Les deux réactions de sens opposés se déroulent à vitesse égale afin de maintenir l'équilibre (Servant et Tournier, 1983). Ce type de réaction réversible est décrit par l'équation 2.6 où a , b , c et d sont les coefficients stœchiométriques (Fetter, 2008).



Lorsque la réaction atteint l'équilibre, il est possible de calculer les concentrations des différents réactifs et produits de la réaction chimique. La relation entre ces concentrations est

exprimée par la constante d'équilibre K_{eq} (Fetter, 2008). La constante d'équilibre d'une réaction chimique se calcule selon l'équation 2.7 :

$$K_{eq} = \frac{C^c \cdot D^d}{A^a \cdot B^b} \quad (2.7)$$

Il est aussi possible d'étudier les réactions chimiques d'équilibre avec des constantes de réaction directe et inverse. En effet, comme la réaction est réversible, celle-ci se fait dans les deux sens et peut être étudiée à partir de deux constantes de réaction liées à la constante d'équilibre (Fetter, 2008). L'équation 2.8 permet de bien comprendre ce principe.

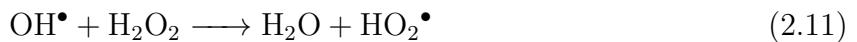
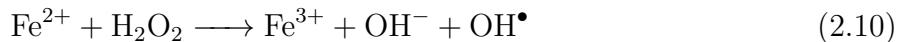
$$\frac{C^c \cdot D^d}{A^a \cdot B^b} = \frac{k_1}{k_2} = K_{eq} \quad (2.8)$$

Enfin, ceci permet de déterminer le taux de réaction R à l'aide de l'équation 2.9.

$$R = -k_{dir} \cdot A \cdot B + k_{inv} \cdot C \cdot D \quad (2.9)$$

2.2 Le réactif de Fenton

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant puissant, mais pas suffisamment pour être utilisé à des fins de réhabilitation de sites contaminés. Afin de contrer ce problème, l'ajout d'un catalyseur comme le fer est très utile. En effet, ce composé est souvent utilisé et étudié pour sa forte réactivité avec le fer ferreux. L'utilisation conjointe de peroxyde d'hydrogène et d'un catalyseur se nomme le réactif de Fenton ou le procédé de Fenton. C'est Fenton (1894) qui a découvert que le fer ferreux (Fe(II)) augmente énormément le taux d'oxydation du peroxyde d'hydrogène. Puis, Haber et Weiss (1934) ont publié une étude sur les réactions en chaîne avec un oxydant puissant ; le radical hydroxyle. Dans ces réactions, le fer est généré et consumé sans arrêt et les radicaux sont générés l'un après l'autre suite à la consommation du précédent. Cette chaîne de réactions (équations 2.10 à 2.13) est nommée en leur nom : le mécanisme de Haber-Weiss.



Cette technologie a d'abord été utilisée en traitement des eaux usées (Schumb *et al.*, 1955). Toutefois, dans le domaine de la réhabilitation de sols et d'eau souterraine, cette technique est moins efficace. En effet, celle-ci s'applique seulement en milieu acide puisque le Fe^{3+} précipite en hydroxyle ferrique à pH neutre. Ceci nécessite donc un ajout en continu de Fe^{2+} (Bokare et Choi, 2014) car l'eau souterraine est généralement à pH neutre. Ainsi, l'avantage de cette technique est surtout lié à la formation du radical hydroxyle OH^\bullet comme les équations 2.10 à 2.13 le décrivent.

2.2.1 Radical hydroxyle

Le radical hydroxyle est l'oxydant par excellence présent dans la nature lors de l'application du procédé de Fenton. Ce radical réagit fortement avec une large variété de composés organiques et non organiques (Siegrist *et al.*, 2011). Le comportement entre un contaminant (C) et le radical hydroxyle (OH^\bullet) est décrit à l'équation 2.14 (Watts, 2005).

$$\frac{d[C]}{dt} = k [C] [\text{OH}^\bullet] \quad (2.14)$$

Pour s'assurer de son efficacité avec les différents contaminants, il est important que la constante de réaction k entre le contaminant et le radical hydroxyle soit supérieure à $10^9 M^{-1}s^{-1}$. Aussitôt inférieure à $10^8 M^{-1}s^{-1}$, le traitement par radical hydroxyle n'est pas considéré efficace (Watts, 2005). Ainsi, les composés aromatiques et les solvants chlorés tels que le trichloroéthylène (TCE) et le perchloroéthylène (PCE) réagissent assez rapidement avec le radical hydroxyle tandis que les alcanes ne sont pas considérés comme des contaminants réactifs avec OH^\bullet (Watts et Teel, 2006). Le tableau 2.2 présente les constantes de réaction de différents contaminants avec le radical hydroxyle. Plusieurs contaminants présentent une constante de réaction supérieure à $10^9 M^{-1}s^{-1}$, ce qui démontre l'efficacité de ce radical.

Par contre, les contaminants qui réagissent très fortement avec le radical hydroxyle sont limités par le coefficient de diffusion de OH^\bullet dans l'eau ($10^{10} L/mol \cdot s$). De plus, s'agissant d'un oxydant très réactif avec divers composés, il se crée une compétition entre eux. Il réagira autant avec le contaminant visé qu'avec la matière organique, les minéraux inorganiques et les solutés dissous. Il ne sera donc pas toujours totalement efficace (Siegrist *et al.*, 2011).

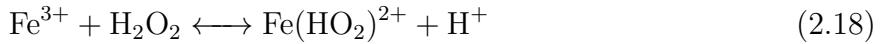
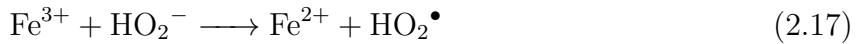
Tableau 2.2 Constante de dégradation de divers contaminants en présence du radical hydroxyle OH[•]. Tirée de Watts (2005).

Contaminants	$k_{OH}(M^{-1}s^{-1})$
Acide (2,4,5-trichlorophénoxy) acétique	4.0×10^9
Pentachlorophénol	4.0×10^9
Benzène	7.8×10^9
Toluène	3.0×10^9
Nitrobenzène	2.9×10^9
2,4,6-Trinitrotoluène	4.3×10^8
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	1.0×10^{10}
Tétrachlorure de carbone	$\leq 2 \times 10^6$
Chloroforme	$\approx 5 \times 10^6$
Tétrachloroéthylène	2.8×10^9
Trichloroéthylène	4.0×10^9
2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine	4.0×10^9
Éther tert-butylique méthylique	$(3.9 \pm 0.73) \times 10^9$

2.3 Peroxyde d'Hydrogène Catalysé (PHC)

Lorsque l'efficacité du procédé de Fenton a été mise en évidence, des recherches ont été faites afin d'améliorer l'application de cette technique sur divers sites. L'application de ce processus dans les sols s'en est donc poursuivie dans le domaine de l'environnement. Par contre, la diversité des réactions chimiques à l'étude a complexifié le problème. En effet, les réactions chimiques ayant lieu dans les sols sont beaucoup plus variées que dans un environnement contrôlé. Cette nouvelle application du peroxyde d'hydrogène est appelée Peroxyde d'Hydrogène Catalysé ou propagation du peroxyde d'hydrogène catalysé selon Watts (2005). La différence entre le procédé de Fenton et le PHC est la présence de nouveaux catalyseurs n'ayant pas été étudiés précédemment ainsi qu'une concentration de peroxyde d'hydrogène plus élevée. Cette technique existe depuis les années 1990 et les premières applications ont été reportées par Watts *et al.* (1990). Le système de PHC n'entraîne plus nécessairement l'injection de fer car certains types de sols ont un apport naturel en fer. De plus, il est important de bien connaître le sol à l'étude puisque la minéralogie et l'hydrogéologie diffèrent d'un site à l'autre. Ainsi, lors de l'application du PHC, les critères importants sont le pH, le choix du catalyseur et la concentration en peroxyde d'hydrogène (Watts, 2005).

Les réactions chimiques impliquées dans le PHC comprennent les réactions originales proposées par Haber et Weiss (1934) ainsi que les réactions 2.15 à 2.19 ajoutées par De Laat et Gallard (1999). Ces réactions décrivent les mécanismes de la réaction globale de dégradation du peroxyde d'hydrogène.



Il est possible de séparer ces réactions chimiques en différentes catégories. D'abord, les réactions d'initiation permettent la création d'un radical par une espèce n'étant pas un radical. Ensuite, les réactions de propagations permettent la réaction entre un radical et un autre réactif créant un nouveau radical. Enfin, les réactions de terminaison sont celles où un radical réagit avec un autre réactif sans créer de nouveaux radicaux (Siegrist *et al.*, 2011).

La technique faisant appel au PHC est très complexe et comporte plusieurs paramètres importants devant être bien étudiés avant son application. En plus des critères importants nommés précédemment, il est important de connaître les radicaux et les autres réactifs intermédiaires des réactions chimiques, les capteurs, le rôle de la matière organique, l'effet de la température, ainsi que la toxicité de cette application sur les microorganismes.

2.3.1 Radicaux libres et autres intermédiaires

La technique de PHC permet la formation de radicaux autres que le radical hydroxyle. En effet, les réactions en chaîne génèrent des radicaux tels que le radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$, le radical hydropéroxyle HO_2^\bullet , l'anion hydropéroxyle HO_2^- et plusieurs autres. Ceux-ci présentent des propriétés qui leur sont propres.

Le radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ est un radical libre responsable de dégrader des contaminants organiques. Il est connu pour être un réducteur faible et un nucléophile (Frimer, 1988). Il a été démontré que cet anion est très réactif lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène est élevée (Smith *et al.*, 2004). Par contre, il est important de bien le connaître. En effet, la

formation de ce superoxyde se ferait seulement à un pH supérieur à 4.8 (Afanas'ev, 1989). Enfin, Furman *et al.* (2009) ont découvert que le superoxyde montre une meilleure réactivité lorsqu'il est en contact avec un solide. Il serait donc efficace dans un aquifère puisqu'il y rencontre des particules de sol. Le radical hydropéroxyle HO_2^\bullet est un produit très important dans les réactions de propagations du système de PHC. Il est considéré comme un faible oxydant et se forme à pH acide (Watts et Teel, 2006). Enfin, l'anion hydropéroxyle HO_2^- est considéré comme un nucléophile puissant qui réagit avec des contaminants à pH faible à modéré (Siegrist *et al.*, 2011).

De plus, l'oxygène atmosphérique est aussi un produit de PHC. Celui-ci est un réactif plus stable, mais trop lent pour dégrader les contaminants. Par contre, il contribue aux réactions de propagations du PHC et améliore le phénomène de biodégradation. De plus, l'oxygène est utile de diverses façons. En effet, la formation d'oxygène très rapide permet une expansion et améliore le transport du peroxyde d'hydrogène dans l'eau souterraine. L'oxygène sert à la biodégradation aérobie ainsi qu'à la mobilisation des contaminants organiques volatiles dans les sols (Siegrist *et al.*, 2011).

Enfin, le système de PHC présente plusieurs réactifs intermédiaires plus ou moins connus à l'heure actuelle, qui peuvent contribuer à améliorer l'efficacité de la technique grâce à une grande diversité d'espèces chimiques permettant toutes ensemble de dégrader la majorité des contaminants présents.

2.3.2 La variation du pH

Le pH est un paramètre important à connaître lors de l'application de PHC. Plusieurs études ont été faites afin de déterminer le meilleur pH selon les conditions du terrain ou du catalyseur. Watts *et al.* (1990) ont découvert que le meilleur pH pour l'application du PHC avec du fer ferreux se situe entre 2 et 3. Les résultats ont été similaires pour Watts (1992) et Miller *et al.* (1996). Le pH a aussi un impact sur l'efficacité des radicaux, ce qui influence le rendement du système de PHC. De plus, l'ajout d'acide sur le terrain à l'étude n'est pas nécessairement néfaste pour celui-ci puisque l'effet tampon de l'eau souterraine permet au pH de redevenir neutre après le traitement (Siegrist *et al.*, 2011).

2.3.3 Concentration du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est le produit le plus coûteux lors de l'application de PHC, c'est pourquoi on cherche à limiter les quantités utilisées (Watts, 2005). Dans un système aqueux, il est plus facile de prédire la concentration nécessaire. Il faut entre 2 et 10 moles de H_2O_2 par mole de contaminant (Watts, 2005). Par contre, dans les sols, les différents composés chimiques pouvant réagir avec le peroxyde d'hydrogène rendent la prédiction de concentration nécessaire plus difficile. Plusieurs recherches ont illustré différentes conclusions par rapport à des cas spécifiques. Par exemple, Spencer *et al.* (1996) ont conclu que le degré de dégradation des contaminants dans les sols est proportionnel à la concentration de peroxyde d'hydrogène. De plus, Quan *et al.* (2003) indiquent que la concentration de peroxyde d'hydrogène optimale afin de dégrader différents contaminants était directement proportionnelle au coefficient de partition octanol/eau ($\log K_{ow}$) du contaminant. Des concentrations de 2 à 12% sont généralement utilisées lors de l'application de PHC et lorsque cela ne fonctionne pas, l'ajout de peroxyde d'hydrogène se fait jusqu'à ce que le traitement soit réussi (Watts et Teel, 2006). Le fait d'utiliser une plus grande concentration de peroxyde d'hydrogène permet la génération des réactions de propagations. Celles-ci permettent la formation des réactifs tels que le radical hydroperoxyde HO_2^\bullet , le radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ et l'anion hydroperoxyde HO_2^- qui améliorent l'efficacité de l'OCIS combiné au PHC (Watts, 2005). Par contre, une trop grande concentration en peroxyde d'hydrogène n'est pas nécessairement utile. En effet, pour un cas en particulier où l'étude portait sur la dégradation d'atrazine dans les sols, il a été démontré qu'une concentration au-delà de 15% permet de faibles améliorations qui ne justifient pas les surcoûts (Cheng *et al.*, 2016b). La figure 2.1 présente ces résultats.

2.3.4 Les catalyseurs

La différence entre le PHC et le réactif de Fenton est en partie l'utilisation de nouveaux catalyseurs. En effet, dans les sols, le peroxyde d'hydrogène est en contact avec différentes espèces chimiques et de nouveaux catalyseurs peuvent être ajoutés afin de rendre plus efficaces les réactions chimiques. Ainsi, les catalyseurs étudiés lors de l'application de PHC sont le fer soluble (Fe(II) et Fe(III)), les agents de chélation et les oxydes de fer et minéraux naturels.

Fer soluble

Les ions de fer tels que Fe(II) et Fe(III) sont très utilisés comme catalyseurs afin d'augmenter la dégradation du peroxyde d'hydrogène. De plus, ceux-ci permettent la formation d'une vaste panoplie de radicaux qui sont très efficaces en dégradation de contaminant. Étant utilisé lors

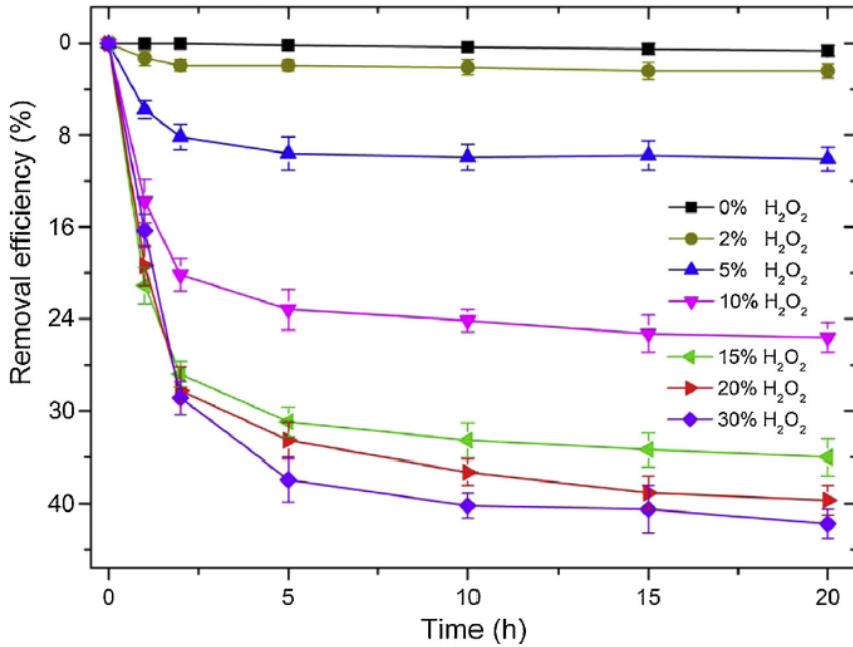
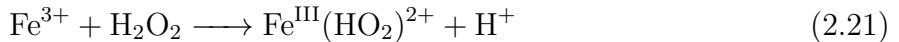


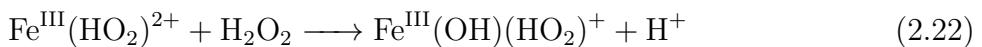
Figure 2.1 Dégradation de l'atrazine en fonction de la concentration de peroxyde d'hydrogène.
Tirée de Cheng *et al.* (2016b).

du procédé de Fenton, ce catalyseur est encore beaucoup utilisé en PHC. Certaines études ont tenté de déterminer lequel des deux ions est le plus efficace. Le fer(II) est plus réactif avec de faibles concentrations de peroxyde d'hydrogène tandis que le fer(III) est plus réactif avec de fortes concentrations de peroxyde d'hydrogène (supérieure à 30 mM). En effet, l'application du procédé de Fenton avec le fer(II) résulte en une oxydation rapide du fer(II) en fer(III) qui nécessite ensuite une grande quantité de peroxyde d'hydrogène. La réaction suivante ainsi que la réaction 2.10 montrent le principe.



Ce concept fut confirmé par divers chercheurs tels que Murphy *et al.* (1989) et Watts et Dilly (1996). De plus, l'utilisation du fer(III) comme catalyseur mène à la formation de complexes de fer(III)-hydroperoxyde (Evans *et al.*, 1949; Gallard *et al.*, 1999). La formation de ces deux complexes est décrite par les réactions suivantes (Gallard *et al.*, 1999).





La vitesse de décomposition a été évaluée à $2.7 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ par De Laat et Gallard (1999).

Enfin, ces deux catalyseurs sont très efficaces à pH acide, mais beaucoup moins à pH neutre. Le fer soluble a tendance à précipiter lorsque le pH devient trop élevé. Il est très difficile de garder le fer en solution surtout lorsque le site à l'étude a un effet tampon très fort. Il sera donc impossible d'ajuster le pH. Beaucoup d'études ont été réalisées afin de trouver un moyen d'utiliser le fer soluble en pH neutre. La figure 2.2 affiche les quantités d'étude en fonction du pH du milieu à l'étude (Siegrist *et al.*, 2011).

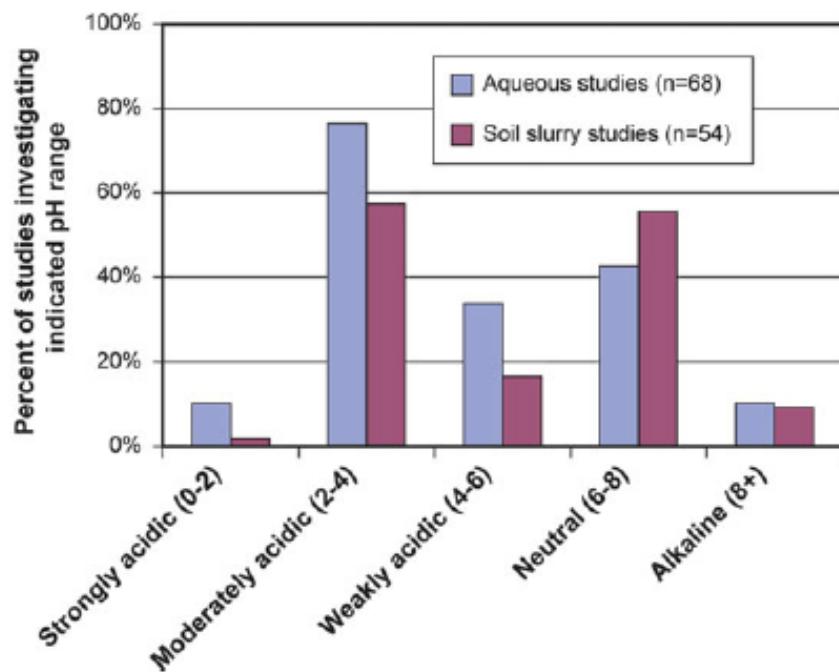


Figure 2.2 Nombre d'études réalisées en fonction du pH. Tirée de Siegrist *et al.* (2011).

Agent de chélation

Un agent de chélation est un composé organique soluble qui peut se lier aux ions métalliques afin de les maintenir sous conditions de réduction. Ceci permet d'empêcher la précipitation des ions de fer. De plus, cette liaison permet d'altérer et de ralentir la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les métaux. En ralentissant la réaction, le traitement est donc plus efficace (Watts *et al.*, 2007). Ainsi, les agents de chélation permettent le traitement de sites

par PHC même à pH neutre où normalement le système avec du fer soluble aurait été inefficace. Par contre, l'utilisation de cet agent peut aussi être inefficace puisqu'il est un composé organique qui, en général, se fait dégrader par les radicaux. Donc, si une quantité approximative et inexacte aux conditions de terrain est ajoutée, la réaction sera inefficace (Siegrist *et al.*, 2011).

Les agents de chélation peuvent être les suivants : l'acide citrique, les cyclodextrines, les EDTA (acide éthylènediaminetétracétique) et plusieurs autres. Les agents de chélation acide de Fer (III)-nitriloacétique (NTA) et Fer (III)-hydroxyéthyliminodiacétique (HEIDA) sont les plus efficaces parmi une variété d'environ 50 chélates de fer (Sun et Pignatello, 1992). Ils sont même efficaces à pH neutre (Pignatello et Baehr, 1994).

Oxydes de fer et minéraux naturels

L'une des plus grandes différences entre le procédé de Fenton et le PHC est l'application de ce processus dans un milieu poreux qui présente des minéraux pouvant agir comme catalyseurs. Ces minéraux peuvent produire des réactions en surfaces et ainsi produire des radicaux qui agiront comme agents oxydants. Certaines réactions peuvent dissoudre le minéral et libérer des métaux solubles comme le fer. Plusieurs études ont tenté d'identifier quels types de sols étaient les plus adaptés à l'application du PHC (Valentine et Wang, 1998; Huang *et al.*, 2001; Kwan et Voelker, 2002; Watts *et al.*, 2005; Teel *et al.*, 2007; Furman *et al.*, 2009). En général, ce sont des sols présentant des minéraux de fer et de manganèse qui font l'objet de ces études. Le tableau 2.3 énumère les propriétés en fonction des minéraux présents dans les sols.

Jusqu'à maintenant, plusieurs recherches ont été effectuées sur les oxydes de fer et de manganèse. Il a été démontré, tout d'abord, qu'ils sont effectivement de bons catalyseurs (Khan et Watts, 1996; Lin et Gurol, 1996). Ensuite, la comparaison de ces minéraux agissant comme oxydes de fer et de manganèse a été étudiée par Teel *et al.* (2007). Les essais ont été réalisés avec deux oxydes de fer (hématite et goethite), deux oxydes de manganèse (manganite et pyrolusite) et plusieurs minéraux traces (sidérite, anastase, bauxite, cuprite, ilménite, magnésite et wilménite). Les résultats ont permis d'affirmer qu'à un pH de 3, la pyrolusite, la goethite et l'hématite étaient les meilleurs catalyseurs ; ils démontrent une meilleure décomposition par surface du minéral. À un pH de 7, les catalyseurs les plus efficaces étaient l'hématite et la pyrolusite, suivie de la goethite, le manganite et la sidérite. Les minéraux traces tels que l'anatase, la bauxite, la cuprite, l'ilménite, la magnésite et la wilménite ne permettent pas de décomposer le peroxyde d'hydrogène à un pH de 3 comme de 7. La figure 2.3, montre la décomposition du peroxyde d'hydrogène en fonction du minéral et de sa surface de réaction.

Tableau 2.3 Propriétés des différents oxydes de fer. Tirée de Siegrist *et al.* (2011).

Mineral	Acidic pH (~3)			Neutral pH (~7)		
	Decomposition activity	Reactive species	Catalytic effectiveness	Decomposition activity	Reactive species	Catalytic effectiveness
Ferrihydrite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)	Rapid	OH^* O_2	Effective	Very rapid	? No OH^* ?	Ineffective
Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)	Rapid	OH^* Others?	Effective	Moderate	No OH^* $\text{O}_2^{\bullet-}$? Others?	Effective
Hematite (Fe_2O_3)	Moderate	OH^*	Effective	Very rapid	?	Effective
Magnetite (Fe_3O_4)	Rapid	?	Effective	?	?	?
Siderite (FeCO_3)	Moderate	?	?	Moderate	?	?
Pyrolusite ($\beta\text{-MnO}_2$)	Very rapid	?	?	Very rapid	No OH^* $\text{O}_2^{\bullet-}$	Effective
Manganite (MnOOH)	Moderate	?	?	Rapid	?	?

^aData from Huang *et al.* (2001), Kwan and Voelker (2002, 2003), Teel *et al.* (2001, 2007), Valentine and Wang (1998) and Watts *et al.* (2005a, b).

"?" indicates that a parameter is uncertain or unknown

Ainsi, les résultats de Teel *et al.* (2007) ont démontré que l'hématite et la pyrolusite sont les catalyseurs dominants dans les expériences en pH neutre et ils sont bel et bien les plus utilisés en application de l'OCIS combinée au PHC.

Pour ce qui est des oxydes de fer, plusieurs recherches ont été faites. Il a été démontré que la forme cristalline des oxydes de fer est plus efficace que les oxydes de fer amorphes (Valentine et Wang, 1998; Watts *et al.*, 1999; Huang *et al.*, 2001). La goethite étant un oxyde de fer très commun, elle a été étudiée sous plusieurs angles. Tyre *et al.* (1991) ont confirmé que la goethite est un bon catalyseur lors de l'application de PHC. Ceci a aussi été confirmé par Watts *et al.* (1999). Ceux-ci ont aussi démontré que le taux de dégradation du peroxyde d'hydrogène augmente en fonction de la concentration de fer provenant de la goethite dans le sol étudié. Les résultats de cette étude sont affichés à la figure 2.4. De plus, Teel *et al.* (2001) ont étudié le traitement de TCE avec la goethite et les ions de fer soluble. La goethite s'est avérée être le meilleur catalyseur en dégradant et minéralisant plus de 99% du TCE. Aussi, Lin et Gurol (1998) ont fait des études permettant de déterminer le rôle de la goethite dans la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Ils ont étudié les mécanismes et la cinétique de la réaction entre la goethite et le peroxyde d'hydrogène. Ils ont découvert que la dégradation

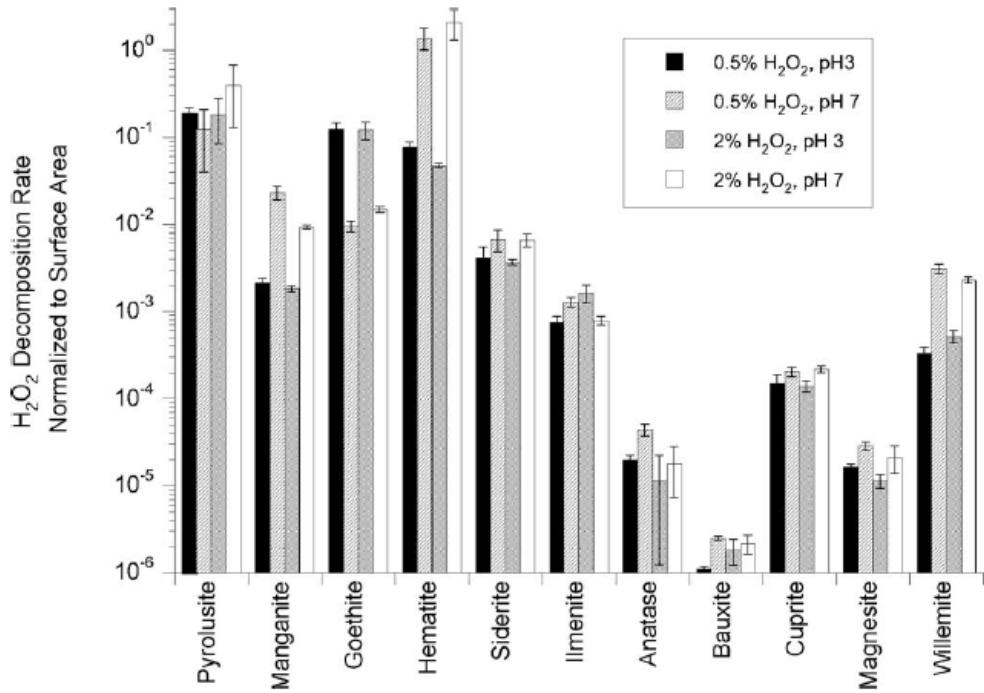


Figure 2.3 Taux de dégradation du peroxyde d'hydrogène en fonction de l'oxyde utilisé. Tirée de Teel *et al.* (2007).

du peroxyde d'hydrogène est directement liée à la concentration de l'oxyde de fer comme le décrit l'équation 2.23.

$$\frac{-d[H_2O_2]}{dt} = k_2 [FeOOH] [H_2O_2] \text{ où } k_2 = 0.032 M^{-1}s^{-1} \quad (2.23)$$

Ils ont aussi permis d'affirmer que la réaction avec le peroxyde d'hydrogène n'affecte pas la surface de réaction et la structure de la goethite. Celle-ci a été prise en photo avant et après et aucune différence n'a été notée.

La formation de divers radicaux est différente selon l'utilisation de différents oxydes. En effet, selon Kwan et Voelker (2003), la formation de radical hydroxyle est différente d'un sol à l'autre. Ils l'ont testé sur la goethite, la ferrihydrite, l'hématite et un sable naturel ferreux. Ainsi, les oxydes de fer permettraient de créer le radical hydroxyle et de promouvoir l'oxydation directe à la surface des minéraux (Watts *et al.*, 1997; Valentine et Wang, 1998). Les oxydes de manganèse, pour leur part, ne produisent pas de radical hydroxyle, mais bien les superoxydes, et de l'oxygène moléculaire (Watts, 2005).

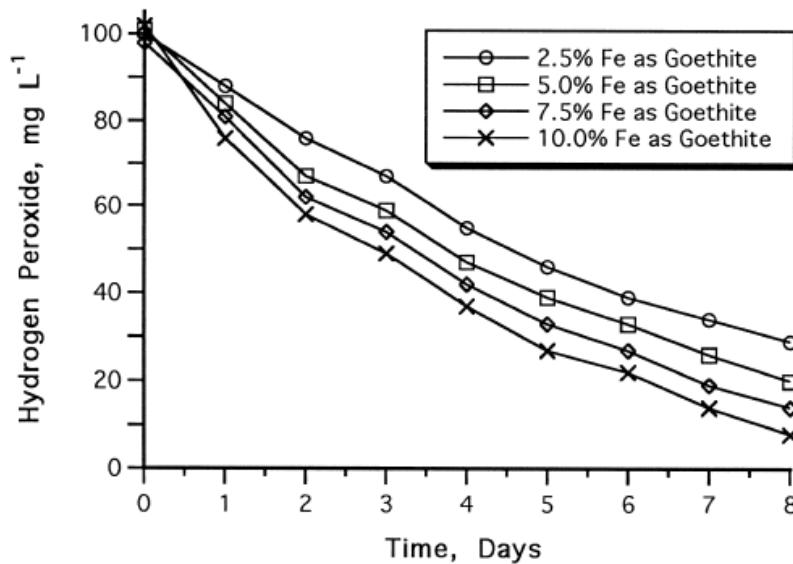


Figure 2.4 Dégradation du peroxyde d'hydrogène non stabilisé en fonction du pourcentage de fer dans la goethite présente sur le site pour un pH de 7. Tirée de Watts *et al.* (1999).

Finalement, les oxydes de fer et de manganèse seraient les catalyseurs les plus adaptés lors de réhabilitation de site. En effet, afin de permettre au peroxyde d'hydrogène de se dégrader près des contaminants visés, il est important que celui-ci puisse s'y rendre avant de se dégrader. Une constante de réaction faible entre le catalyseur et le peroxyde d'hydrogène est alors nécessaire. Ainsi, les oxydes de fer et de manganèse montrent une constante de réaction plus faible que les autres catégories de catalyseurs décrits précédemment. Ils permettent donc une meilleure stabilité du peroxyde d'hydrogène. Suite aux descriptions des catégories de catalyseurs, il est possible d'affirmer que le fer soluble et les oxydes de fer sont plus efficaces à pH acide tandis que les agents de chélation permettent l'application de PHC à pH neutre (Watts et Teel, 2006).

2.3.5 Facteurs influençant l'efficacité de l'oxydation

Les inhibiteurs

La présence de carbonates ou de bicarbonates dans les sols nuit à l'efficacité du PHC. En effet, ceux-ci ont tendance à réagir avec le radical hydroxyle pour ensuite générer un radical carbonate ou bicarbonate qui est beaucoup moins réactif avec les contaminants organiques (Siegrist *et al.*, 2011). Il y a donc une perte d'efficacité dans le système PHC lorsque des inhibiteurs sont présents. De plus, les carbonates ont la capacité de réagir avec le peroxyde d'hydrogène. Donc, en plus de consommer le radical hydroxyle, ils consomment le peroxyde

d'hydrogène. Certaines études admettent qu'ils permettent de dégrader les contaminants aromatiques (Umschlag et Herrmann, 1999), d'autres ont déterminé que les carbonates augmentent la vitesse de réaction avec le fer (Valentine et Wang, 1998). Pour conclure, l'impact porté par les carbonates sur le PHC semble toujours incertain et très complexe.

D'autres inhibiteurs ont aussi été étudiés. L'ion chlorure interagit avec les radicaux et génère une série de réactions de propagation qui permettent la formation du radical dichlorure qui peut, au final, causer l'halogénéation des composés organiques. Cet ion peut aussi interagir avec le fer soluble et subtiliser les sites catalytiques sur les minéraux. Cet ion peut donc poser problème lors de l'application du PHC. Enfin, l'ion sulfate, le peroxyde d'hydrogène en trop grande quantité, le nitrate, le perchlorate et plusieurs autres sont aussi des inhibiteurs néfastes à l'efficacité du traitement au PHC (Siegrist *et al.*, 2011).

La matière organique

Le rôle de la matière organique a été largement étudié. La matière organique peut entre autres servir d'adsorbant pour le contaminant. Elle peut se lier avec le fer et les autres réactifs organiques et servir de donneur ou d'accepteur d'électron. Plusieurs de ces rôles peuvent se produire, ce qui rend très complexe l'analyse des résultats lorsque la matière organique est présente sur le site à l'étude. Les impacts sur le traitement par PHC peuvent être négatifs comme positifs avec la matière organique présente sur le site (Siegrist *et al.*, 2011). Au début des années 2000, beaucoup d'études ont été faites, mais chacune abordant un aspect très précis, elles ne permettent pas d'avoir une vue d'ensemble sur le comportement de la matière organique.

2.3.6 La température

Les réactions liées à la dégradation du PHC sont exothermiques et peuvent faire augmenter la température de l'aquifère dans lequel se produisent les réactions chimiques. Mecozzi *et al.* (2006) ont étudié divers paramètres lors de la dégradation d'atrazine dans les sols. L'un des paramètres suivis lors de la dégradation du peroxyde d'hydrogène dans les sols est la température qui peut montrer une augmentation de 30°C et 70°C. Par contre, cette augmentation de chaleur peut faire fondre les puits d'injection en PVC et aussi stériliser les sols, rendre instables les réactifs et générer des explosions (Mecozzi *et al.*, 2006). Ils en ont aussi conclu que l'ajout de Fe(II) permet une grande augmentation de la température dans les sols tandis que l'utilisation d'un stabilisateur réduit la génération de chaleur. Selon les résultats, la température diminue après avoir atteint un maximum de température. Des recherches similaires

ont été faites avec différents oxydes de fer et indique une augmentation de température similaire (Cheng *et al.*, 2016b). L'augmentation de température peut être observée à la figure 2.5.

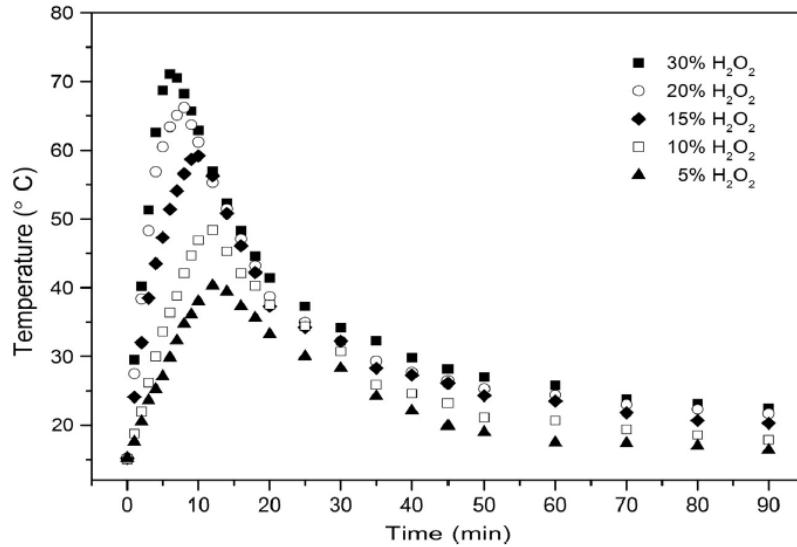


Figure 2.5 Température du milieu en fonction de la concentration de peroxyde d'hydrogène. Tirée de Cheng *et al.* (2016b).

De plus, la loi d'Arrhenius est une formule qui permet d'évaluer la cinétique des réactions du PHC en fonction de la température et d'autres facteurs. Ainsi, étant donné la génération de chaleur suite à la dégradation de peroxyde d'hydrogène, il est attendu que la cinétique de réaction diffère. L'équation 2.24 permet donc de déterminer la constante de réaction en fonction de la température du milieu :

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.24)$$

où k est la constante de réaction, A est un paramètre physique représentant la fréquence de collision entre les réactifs, Ea est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits et T la température.

Ainsi, le changement de température peut avoir un grand effet sur les réactions découlant de la dégradation du PHC et ainsi complexifier sa compréhension. Une augmentation de température suite à la dégradation du peroxyde d'hydrogène peut donc affecter autant la cinétique de réaction du système que certains paramètres tels que la solubilité.

Il est important de noter que la plupart des études faites avant 2011, majoritairement aux États-Unis, ont été réalisées à température pièce soit 20-25°C tandis que la température de l'eau souterraine se situe plus autour de 10-15°C (Siegrist *et al.*, 2011). Par contre, au Québec, la température moyenne de l'eau souterraine est d'environ 10°C (Simard et Des Rosiers, 1979). Ceci pourrait donc présenter une influence sur l'étude de la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Les constantes de dégradations étudiées seraient alors plus grandes que celles observées en pratique dans un aquifère du Québec.

2.3.7 Toxicité sur les microorganismes

Lors de la réhabilitation d'un site contaminé, le peroxyde d'hydrogène est le produit le plus毒ique impliqué dans les réactions de PHC. En effet, les radicaux tels que le radical hydroxyle et l'anion superoxyde ont montré une augmentation de toxicité minimale (Watts *et al.*, 2003). Plusieurs études ont permis de déterminer les effets suite au traitement des sols et des eaux souterraines par injection de PHC. Par exemple, Martens et Frankengerber (1994) ont montré que la flore microbienne diminue significativement après le traitement. Par contre, 5 jours après l'application du PHC, la flore augmente jusqu'à un niveau plus élevé qu'auparavant. De plus, Miller *et al.* (1996) ont démontré que l'utilisation de PHC sur un sol contaminé au pendiméthaline réduit la toxicité du sol pour les microorganismes et permet la génération de composés qui aident la croissance des microorganismes. Ces résultats montrent que le traitement par OCIS combiné au PHC n'a pas d'effets à long terme sur la flore microbienne. Ainsi, il est possible d'appliquer un traitement de biorestauration ou d'atténuation naturelle suite à un traitement par PHC.

2.4 Avantages du traitement par OCIS combiné au PHC

Selon Siegrist *et al.* (2011), bien que le peroxyde d'hydrogène soit un oxydant puissant et aussi un réducteur, la réaction entre les contaminants organiques et celui-ci est d'une importance mineure dans l'étude du PHC. Ce sont les radicaux qui apportent l'efficacité à cette application. De plus, le radical hydroxyle n'est pas le seul à agir sur les contaminants. Les études de Watts et Stanton (1999) et Watts *et al.* (2002) ont permis de montrer que les radicaux hydroxyles ne promeuvent pas la minéralisation des contaminants organiques durant les réactions du PHC. En effet, ce sont les anions $O_2^{\bullet-}$ et HO_2^- qui ont un effet important sur la dégradation des contaminants. Teel et Watts (2002) l'ont montré en utilisant du tétrachlorure de carbone, un composé non réactif au radical hydroxyle. Ainsi, la formation des

réducteurs $O_2^{\bullet-}$ et HO_2^- permet la dégradation de contaminants non réactifs avec le radical hydroxyle. Ces réducteurs peuvent dégrader les contaminants sorbés et les DNAPL (Watts *et al.*, 1999; Smith *et al.*, 2006).

Plusieurs recherches ont été effectuées afin de démontrer que les contaminants sorbés sont bel et bien dégradés grâce au PHC ainsi que sa grande variété d'oxydants et de réducteurs. Watts *et al.* (1999) et Smith *et al.* (2006) ont montré que ce sont les produits HO_2^{\bullet} , $O_2^{\bullet-}$ et HO_2^- qui permettent une destruction rapide des contaminants sorbés.

Les contaminants tels que les DNAPLs ne peuvent être dégradés par le radical hydroxyle puisque ce dernier réagit seulement dans la phase aqueuse. Il n'a donc aucun effet sur les DNAPL. Par contre, il a été démontré que le traitement par PHC agit sur les DNAPL. Le département américain d'énergie (United States Department of Energy, USDOE, 1999) a réussi à dégrader 94% de DNAPL (TCE et PCE). La dégradation du TCE a aussi été étudiée par Watts *et al.* (2003). Ils en ont conclu que 40% du contaminant fut dégradé en une heure. Puis, Watts *et al.* (2005) ont aussi testé les oxydes de manganèse et de fer. Ils ont confirmé la dégradation rapide du tétrachlorure de carbone, un DNAPL non réactif avec le radical hydroxyle OH^{\bullet} , par application de PHC. Les réducteurs $O_2^{\bullet-}$ et HO_2^- sont donc les responsables de la dégradation du contaminant.

2.5 Limitation de l'OCIS combiné au PHC

Le peroxyde d'hydrogène se dégrade trop rapidement (quelques heures pour plusieurs cas) et il se transforme en oxygène moléculaire qui s'échappe du sol et qui n'a pas d'effet sur les contaminants (Watts et Teel, 2006). En effet, lorsque la quantité d'oxygène dépasse le produit de solubilité dans l'eau, l'oxygène s'échappe sous forme de gaz (Hinchee *et al.*, 1991). Ceci est dû au fait que l'oxygène est associé à une faible solubilité dans l'eau (8-10 mg/L), ce qui fait que l'oxygène aura plus tendance à se transformer en phase gazeuse.

Selon Siegrist *et al.* (2011), le peroxyde d'hydrogène est le réactif limitant dans les systèmes de PHC et la courte durée de vie du peroxyde d'hydrogène est un facteur limitatif. En effet, la stabilité du peroxyde d'hydrogène est affectée par la matière organique (Watts et Teel, 2006). Pour contrer cet effet, le phosphate est utilisé comme stabilisateur. Plusieurs études ont montré l'efficacité du phosphate puisque celui-ci ralentit la réaction de dégradation du peroxyde d'hydrogène (Valentine et Wang, 1998; Watts *et al.*, 1999; Baciocchi *et al.*, 2004;

Mecozzi *et al.*, 2006). Watts *et al.* (1999) ont aussi démontré que malgré la diminution de la dégradation du peroxyde d'hydrogène, il y a tout de même une augmentation de la production de radicaux hydroxyles lors de l'utilisation d'un stabilisateur. La goethite présente dans les sols testés réagit avec le stabilisateur pour générer un surplus de radicaux hydroxyles. Ce surplus de radicaux hydroxyles peut ensuite augmenter la toxicité pour les microorganismes présents sur le site. Aussi, il a été prouvé qu'il améliore la dégradation de contaminants (quinoléine) et ralentit celle du H_2O_2 (Miller et Valentine, 1995). Par contre, le transport de cet anion (phosphate) peut être limité par les milieux poreux dans lesquels on peut l'utiliser. Watts *et al.* (2007) ont tenté de trouver d'autres agents stabilisant pour contrer la limitation du transport. Ils en sont venus à conclusion que les stabilisateurs les plus efficaces sont le citrate, le malonate et le phytate. Ces agents permettent de réduire la constante de dégradation de 20 fois dans 4 différents sols. Les résultats sont présentés à la figure 2.6.

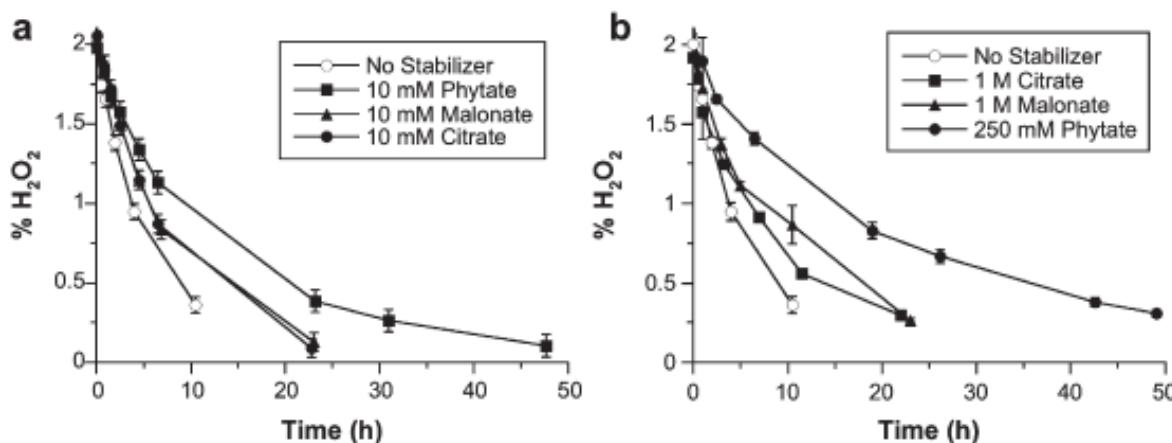


Figure 2.6 Effets de différents stabilisateurs sur la durée de vie du peroxyde d'hydrogène dans une argile sableuse. (a) 10 mM de stabilisateur, (b) 1 M ou 250 mM de stabilisateur. Tirée de Watts *et al.* (2007).

De plus afin de déterminer l'espacement des puits d'injection lors du traitement au PHC, on se fie à la stabilité du peroxyde d'hydrogène. Par exemple, si la dégradation du H_2O_2 est lente, le rayon d'influence est entre 25 et 30 pieds. Une dégradation rapide nécessite un rayon d'influence de 5 à 10 pieds (Watts et Teel, 2006).

La géologie du site visé pour le traitement est aussi un facteur limitatif important. Plusieurs paramètres comme la porosité, la perméabilité et l'hétérogénéité du sol influencent fortement la migration de l'oxydant. Ces paramètres peuvent faire en sorte que le peroxyde d'hydrogène

ne pourra pas être transporté jusqu'aux contaminants visés avant sa dégradation complète. De plus, il a été montré qu'une faible porosité nuit au traitement du site, mais les résultats sont plus qualitatifs que quantitatifs (Watts et Teel 2006). Ainsi, puisque la minéralogie du site et l'aire de surface sur les grains ne peuvent être contrôlées, il est important de bien doser les paramètres tels que la concentration de peroxyde d'hydrogène, le type et la concentration du catalyseur, le pH et l'agent stabilisant (Siegrist *et al.*, 2011).

En plus de ces quelques problèmes limitant l'efficacité du système du PHC, le fait que le traitement nécessite souvent un milieu acide pour une réhabilitation réussie pose aussi problème. D'un côté, il n'est pas toujours aisément de rendre le milieu acide et lorsque cela est possible, l'acidification du terrain peut aussi être un problème. En effet, suite au traitement, le pH du site peut descendre d'environ 3 (Gozzi *et al.*, 2012), ce qui nuit ensuite fortement à la végétation du site.

2.6 Modèle de prédiction de la cinétique de dégradation du peroxyde d'hydrogène

Les réactions chimiques présentées précédemment ne sont pas les seules pertinentes. Il peut y en avoir plusieurs autres dépendamment de l'ensemble des réactions chimiques prévues pour la modélisation. Ceci fait en sorte que la modélisation ou la prédiction des concentrations de cet ensemble de réactions chimiques est très complexe. Dans la littérature, différentes approches ont été faites.

Les modèles chimiques fondamentaux sont très difficiles à développer puisque plusieurs réactions chimiques sont liées à plusieurs équations différentielles non linéaires qui doivent être résolues. Un exemple de ce type de modèle est celui de De Laat et Gallard (1999). Ceux-ci ont modélisé les concentrations des radicaux dans un système sans sol, seulement en phase aqueuse incluant seulement le peroxyde d'hydrogène, le fer soluble (catalyseur) et une gamme de pH. Ils ont ensuite amélioré leur modèle en ajoutant l'atrazine comme contaminant (Gallard et De Laat, 2000). La formation des complexes de fer a été prise en compte et un total de 24 réactions chimiques est considéré dans le modèle de prédiction.

Dans certains cas, il est aussi possible d'utiliser les résultats d'essais en laboratoire afin de déterminer une pseudo-cinétique de premier ordre qui permettra de prédire le comportement des composés chimiques à l'étude. Par contre, ce modèle vient avec une grande marge d'erreur

puisque les sites réels présentent souvent beaucoup de différences avec les essais en laboratoire. De plus, les essais de laboratoire comportent aussi une certaine marge d'erreur. Miller et Valentine (1995) proposent un modèle qui prédit la dégradation du contaminant (quinoléine dans ce cas). Trois constantes de réaction ainsi que trois équations différentielles différentes sont résolues afin de prédire les concentrations en H_2O_2 , OH^\bullet et quinoléine. Avec des essais de laboratoire en réacteurs, ils ont pu valider leur modèle. La figure 2.7 montre leurs résultats.

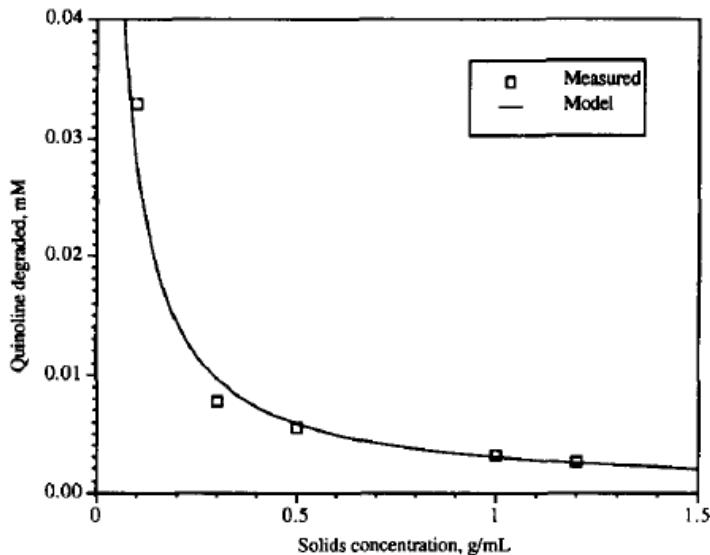


Figure 2.7 Comparaison du modèle de prédiction (trait plein) avec des résultats de laboratoire (points) de la dégradation de la quinoléine à pH de 7.6 à 8.0. Tirée de Miller et Valentine (1995).

Un autre exemple d'utilisation de la pseudo-cinétique de premier ordre avec la constante de dégradation est fait par Lin et Gurol (1998). Leurs résultats montrent que la dégradation du peroxyde d'hydrogène peut être prédite par une cinétique de deuxième ordre comme le montre l'équation 2.23. Ce modèle de prédiction correspond avec les résultats des essais de laboratoire faits avec de la goethite à un pH de 7 avec différentes concentrations de H_2O_2 . Ainsi, avec 12 réactions chimiques, ils ont pu déterminer que la dégradation du peroxyde d'hydrogène est une cinétique de premier ordre tout en respectant la concentration de la surface des oxydes de fer.

CHAPITRE 3 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

3.1 Objectif

L’élaboration du protocole expérimental est une étape critique de ce projet de recherche. En effet, ce protocole est élaboré dans le but de déterminer les constantes de dégradation du peroxyde d’hydrogène lorsqu’il est ajouté à l’eau souterraine contaminée à différentes températures (20, 30, 40°C). Les constantes de dégradation à température fixe calculées à partir des résultats de laboratoire permettront de déterminer les diverses variables inconnues de la loi d’Arrhenius. Ensuite, la seconde partie du protocole vise à obtenir des résultats permettant de valider le modèle numérique développé dans le cadre de ce projet de recherche. Pour ce faire, des essais à température libre permettent d’étudier l’effet du dégagement de chaleur émis par la dégradation du peroxyde d’hydrogène.

Les constantes de dégradation à température fixe sont déterminées à l’aide d’essais durant lesquels une solution de peroxyde d’hydrogène est ajoutée à un échantillon d’eau souterraine. Pour chaque essai, la température de la solution doit rester stable malgré le dégagement de chaleur provenant de la dégradation du peroxyde d’hydrogène ou des variations de température du milieu de travail. Pour ce faire, à chaque essai à température fixe, des mesures de concentration de peroxyde d’hydrogène sont prises du début à la fin. La concentration initiale de la solution de peroxyde d’hydrogène est d’environ 15 %. Cette concentration est priorisée dans les projets de réhabilitation des sols et eaux souterraines (Cheng *et al.*, 2016a). Il est donc pertinent de la tester en laboratoire. De plus, selon la littérature, il n’est pas nécessaire d’utiliser une concentration beaucoup plus élevée que 15% comme le démontre la figure 2.1. Enfin, l’eau souterraine contaminée utilisée est tirée d’un site présentant une contamination organique, plus spécifiquement aux BTEX. Parmi les BTEX, le p-xylène est présent en plus grande quantité que les autres contaminants. Un choix d’eau souterraine provenant d’un vrai site permet donc d’obtenir des résultats plus réalistes.

La seconde partie de ce protocole consiste en l’observation de la dégradation du peroxyde d’hydrogène dans un environnement thermiquement isolé. La réaction de dégradation étant exothermique, cet essai permet d’étudier l’augmentation de la température de la solution à l’étude. Ces résultats permettront la validation du modèle numérique ainsi que l’utilisation de la loi d’Arrhenius lorsque la température change dans le temps.

3.2 Montage expérimental

Le suivi de la dégradation du peroxyde d'hydrogène doit se faire dans un cadre spécifique tenant compte des caractéristiques des diverses solutions utilisées lors de l'essai en laboratoire. Les solutions prévues pour les essais en laboratoire sont le peroxyde d'hydrogène, l'eau déminéralisée ainsi que l'eau souterraine contaminée. Il est donc plus sécuritaire de faire les manipulations sous une hotte afin de contrôler la volatilisation des contaminants présents dans l'eau souterraine. Ensuite, les essais doivent être faits à trois températures différentes. Les solutions sont donc tenues à température stable grâce à l'utilisation du bain thermostable. De plus, le bain thermostable est un équipement de grosseur adéquate pour tenir dans la hotte.

Ensuite, un bécher haut et étroit ayant une surface de contact importante avec le fluide contenu dans le bain thermostable a été sélectionné pour favoriser la stabilité thermique du solvant. En effet, la solution qui sera contenue dans le bécher tout au long de la dégradation du peroxyde d'hydrogène doit avoir la plus grande surface de contact avec l'eau du bain thermostable afin de mieux gérer la température de la solution. De plus, il est important de réduire le contact avec l'air pour éviter la volatilisation des contaminants ainsi que l'évaporation de l'eau durant l'essai. Pour ce faire, un couvercle est ajusté au bécher. Le couvercle est fait de polyéthylène puisque ce matériau est sécuritaire avec le peroxyde d'hydrogène et les contaminants organiques. En effet, le peroxyde d'hydrogène est souvent vendu dans des contenants de polyéthylène. Par contre, afin d'assurer un minimum de volatilisation et d'évaporation, une couche de papier d'aluminium est ajoutée au polyéthylène. Le mélange de ces deux matériaux permet une surface assez rigide pour faire des trous et ajouter un bouchon en caoutchouc. Ce trou permet la prise de mesures et la prise d'échantillons de la solution principale durant l'essai. La rigidité du polyéthylène permet un maniement efficace du couvercle tandis que l'ajout de papier d'aluminium permet un maniement souple pour couvrir le pourtour et le bec verseur du bécher. La figure 3.1 présente un exemple des couvercles utilisés lors des essais. Enfin, ce choix de matériau est sans risques avec les solutions utilisées durant les essais.

Afin d'assurer un mélange homogène de la solution, il est alors important de garder une agitation continue dans celle-ci. Une hélice en acier inoxydable est utilisée pour assurer l'agitation de la solution. Ce choix de matériau permet d'éviter les risques liés à l'utilisation de produits tels que le peroxyde d'hydrogène et les contaminants organiques. Il est important de ne pas utiliser de matériaux en plastique qui pourraient se solubiliser au contact de contaminants



Figure 3.1 Exemple de couvercle utilisé durant les essais en laboratoire.

organiques et les absorber.

Le montage expérimental est donc présenté à la figure 3.2. Il est possible d'y observer le bain, les bêchers, l'hélice ainsi que les supports permettant de lier le tout afin d'éviter les risques de renversement de solution dans le bain.

3.3 Protocole expérimental

3.3.1 Paramètres étudiés

L'essai de laboratoire consiste à laisser la réaction se produire. Il sera donc nécessaire de mesurer certains paramètres durant la réaction afin de bien l'étudier. Les paramètres mesurés sont la concentration du peroxyde d'hydrogène dans la solution, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (ORP) ainsi que la température.

Les mesures de concentration de peroxyde d'hydrogène sont nécessaires pour déterminer la constante de dégradation k_{obs} à diverses températures. Cette mesure est prise à trois moments au cours de la journée : le matin, le midi et le soir. Ce nombre de mesures est suffisant puisque la concentration en peroxyde d'hydrogène diminue à une vitesse plutôt faible à cette



Figure 3.2 Montage expérimental des essais en laboratoire.

concentration. De plus, afin d'assurer la fiabilité des résultats, deux mesures sont faites et si celles-ci diffèrent de plus de 5 ppm, la mesure est prise une troisième fois. Suite à divers tests, il a été privilégié de faire les essais sur au moins 48 heures et préféablement 72 heures. Les mesures sont donc prises sur trois ou quatre jours.

Pour ce faire, le colorimètre SMART3 de LaMotte est utilisé. Cet appareil permet de faire la lecture de concentration en peroxyde d'hydrogène assez rapidement afin de contrer la faible stabilité de la réaction. Cet appareil utilise les longueurs d'onde afin de prendre des mesures. Effectivement, ce colorimètre envoie un faisceau lumineux dont une certaine partie est absorbée par l'échantillon. Une gamme de longueurs d'onde ne sera donc pas renvoyée sur le photodétecteur du SMART3. La différence entre la gamme de longueurs d'onde détectée lors d'une lecture avec un blanc et celle détectée avec l'échantillon sera alors considérée comme la quantité d'ondes absorbées qui est directement proportionnelle à la concentration du produit en question. Dans ce cas, le peroxyde d'hydrogène est le produit en question et un réactif est ajouté afin de créer une couleur rose comme le montre la figure 3.3. La couleur de la solution, suite à l'ajout du réactif, variera en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène de la solution. Il est donc important de manipuler le tout avec précaution, car la moindre égratignure ou empreinte sur les tubes peut causer une diffusion de la lumière lors de la lecture et affecter les valeurs de concentration données par le colorimètre SMART3 de LaMotte. Ainsi, la rapidité de la technique et la facilité de l'utilisation du colorimètre SMART3 sont les caractéristiques ayant contribué à sa sélection pour les expérimentations. Par contre, cet

outil permet seulement de lire des mesures entre 0 et 80 ppm tandis que les concentrations ajoutées à la solution sont d'environ 150 000 ppm. Pour corriger ce problème, un total de 3 à 4 dilutions par dix est nécessaire avant de prendre une mesure. L'espace de travail afin d'effectuer ses manipulations est présenté à la figure 3.4.



Figure 3.3 Coloration de l'échantillon pour la mesure de concentration en peroxyde d'hydrogène.

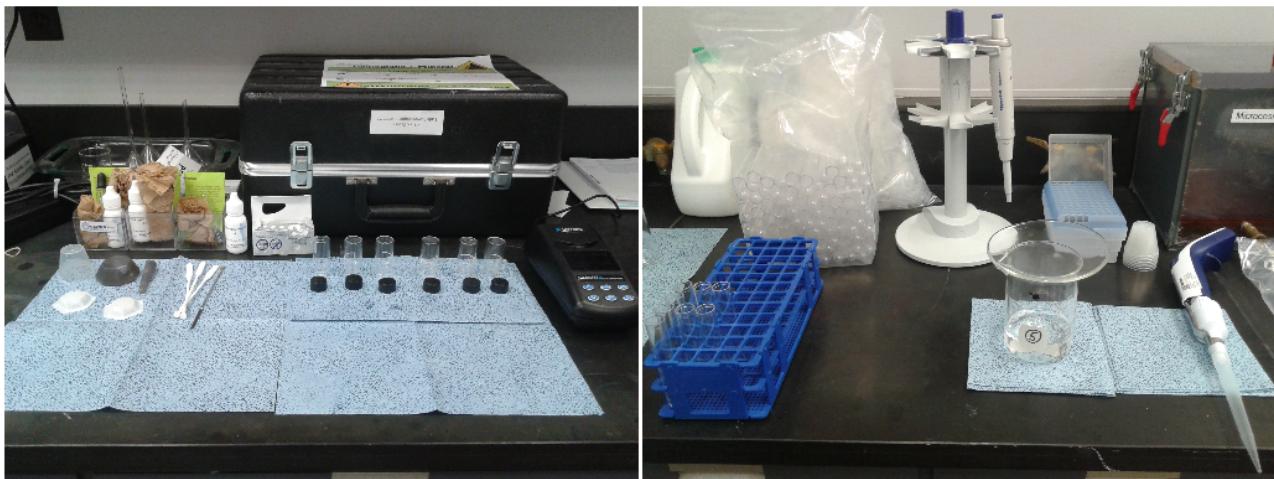


Figure 3.4 Espace de travail pour les manipulations liées à la mesure de concentration du peroxyde d'hydrogène à gauche et pour les dilutions à droite.

Les manipulations associées à la lecture de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution sont aussi accompagnées de diverses imprécisions. Afin de quantifier l'erreur possible

sur chacune des mesures de concentration de peroxyde d'hydrogène, ces manipulations sont refaites à maintes reprises avec une solution de peroxyde d'hydrogène gardée à $4^{\circ}C$ pour empêcher toute dégradation. Cette solution est préparée avec 50 ml de peroxyde d'hydrogène 30% de Sigma et 150 ml d'eau déminéralisée. Cette solution présente donc une concentration de peroxyde d'hydrogène de 7.5%. Ces proportions sont très similaires à celles utilisées dans les essais de laboratoire. De plus, puisque les essais durent plus d'une journée, les mesures d'incertitudes sont faites sur plus d'une journée aussi. Pour ce faire, une dizaine de mesures ont été prises trois fois durant la période d'essais de laboratoire. Chacune de ces journées présente donc un écart-type associé. À la fin, un écart type est calculé avec toutes les mesures prises sur les trois journées. Les résultats des mesures d'incertitudes sont présentés au tableau 3.1 et à la figure 3.5.

Tableau 3.1 Résultats des incertitudes reliées aux mesures de concentration de peroxyde d'hydrogène.

Jour des mesures	Moyenne (mol/L)	Écart type (mol/L)
Jour 1	1.54	0.19
Jour 2	1.75	0.15
Jour 3	1.77	0.26
Total	1.69	0.24

L'écart-type moyen de 0.24 mol/L déterminé en laboratoire est probablement dû aux multiples dilutions effectuées ainsi qu'aux manipulations associées à l'utilisation de l'équipement du colorimètre SMART3.

Ensuite, la mesure de pH permet de déterminer la vitesse la dégradation du peroxyde d'hydrogène à un pH neutre. Selon la littérature, l'application du réactif de Fenton se fait surtout à un pH d'environ 3. Par contre, le but de ce projet étant d'appliquer ce principe à l'eau souterraine sans nécessairement abaisser son pH, les essais se font à pH neutre. De plus, il est utile d'observer comment le peroxyde d'hydrogène affectera le pH lors de la dégradation de ce dernier. Le pH est donc noté lors de chaque mesure de concentration de peroxyde d'hydrogène à l'aide de la sonde à pH d'Orion reliée à la sonde multi-paramètres Versa Star avec modules interchangeables de Orion.

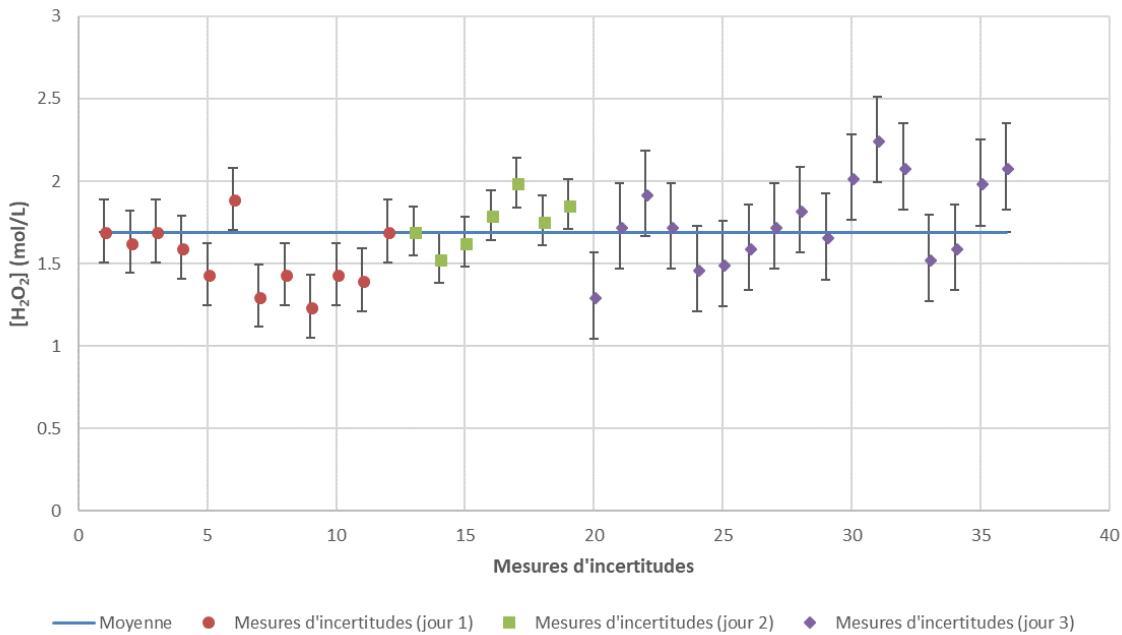


Figure 3.5 Présentation des incertitudes reliées aux mesures de concentration en peroxyde d'hydrogène suite aux dilutions et à la mesure prise par le colorimètre SMART3.

La mesure de température est prise afin de s'assurer de la stabilité de la température tout au long de l'essai. Ces mesures sont prises à l'aide de la sonde Orion mesurant le pH.

La dernière mesure à prendre est l'ORP. Puisque le peroxyde d'hydrogène est considéré comme un oxydant et un réducteur, il peut s'auto-oxyder. Lorsque les valeurs d'ORP sont positives, on associe le produit à un agent oxydant tandis que des valeurs négatives sont associées à un agent réducteur. Plus la valeur est élevée, plus l'agent est oxydant. Il est donc intéressant d'étudier la puissance d'oxydation du peroxyde d'hydrogène en fonction de la concentration de celui-ci dans la solution. Cette valeur est aussi mesurée à la suite de chacune des mesures de peroxyde d'hydrogène et de pH à l'aide de la sonde Orion 9180 BNMD. Cette électrode est combinée avec une sonde ATC, remplie de liquide électrolyte et présentant un corps époxy. Elle est aussi reliée à la sonde multi-paramètres Versa Star de Orion.

L'équipement utile à la lecture du pH, de la température, ainsi que de l'ORP, est présenté à la figure 3.6. Le tout est déposé sur un chariot afin d'avoir une grande liberté de mouvement lors de la prise des mesures. De plus, l'équipement est tenu assez loin des réactions afin de les protéger d'une possible éclaboussure.



Figure 3.6 Espace de travail pour la prise des mesures du pH, de la température ainsi que de l'ORP.

3.3.2 Manipulations

Comme mentionné précédemment, les essais sont faits à des températures de 20, 30 et 40°C. Ces températures ont été choisies en fonction du bain thermostable. Celui-ci ne permettant pas de refroidir, il est donc impossible de faire les essais à des températures inférieures à la température pièce étant d'environ 22°C. De plus, comme le p-xylène est solide à moins de 13°C, il est préférable de faire les essais à des températures supérieures à 13°C. Ainsi, les températures de 20, 30 et 40°C permettent de respecter les critères énoncés et de couvrir un spectre de températures intéressant.

Il est donc important de faire des essais à chacune des températures mentionnées ci-dessus. En plus de ces essais, des blancs sont effectués à chaque température (20, 30 et 40°C) afin de s'assurer que la dégradation observée n'est pas seulement due à la température fixée, mais aussi à l'utilisation d'eau souterraine contenant du fer. Ceci permet d'étudier la dégradation du peroxyde d'hydrogène catalysée par le fer présent dans l'eau souterraine échantillonnée. Les blancs permettent donc l'observation de l'écart entre la dégradation du peroxyde d'hydrogène dans l'eau souterraine et dans une eau sans aucun catalyseur. En plus de faire un blanc, chaque essai est fait en double. Il est important de faire au moins 2 essais à chaque

température pour s'assurer que les résultats sont reproductibles.

Après avoir bien choisi tous les essais à réaliser et les paramètres à évaluer, chaque essai est fait de la même façon, c'est-à-dire avec les mêmes manipulations. Pour commencer, l'échantillon d'eau souterraine est bien mélangé afin d'assurer une certaine homogénéité d'un essai à l'autre. Un volume de 200 ml est échantillonné, filtré et ajouté au montage. L'échantillon est filtré au tamis 80 microns pour retirer les particules en suspensions qui pourraient rediriger les ions dans la solution et nuire à l'homogénéité de la réaction. Pendant l'ajustement de la température de ce dernier, la solution de 200 ml de peroxyde d'hydrogène à une concentration de 15% (100 ml de peroxyde d'hydrogène 30% et 150 ml d'eau déminéralisée) est préparée, réchauffée et analysée. Il est important d'augmenter sa température puisque le peroxyde d'hydrogène est gardé à 4°C. Ainsi, les deux solutions sont portées à température égale chacune de leur côté afin d'éviter les phénomènes physiques indésirables dus aux différences de températures lors de leur mélange. Lorsque tout est prêt, la solution de peroxyde d'hydrogène est ajoutée à l'échantillon d'eau souterraine contaminée, ce qui dilue le peroxyde d'hydrogène et abaisse la concentration à 7.5%. Une première mesure est alors prise quelques secondes après le mélange des deux solutions. Le schéma 3.7 décrit cette étape du protocole expérimentale.

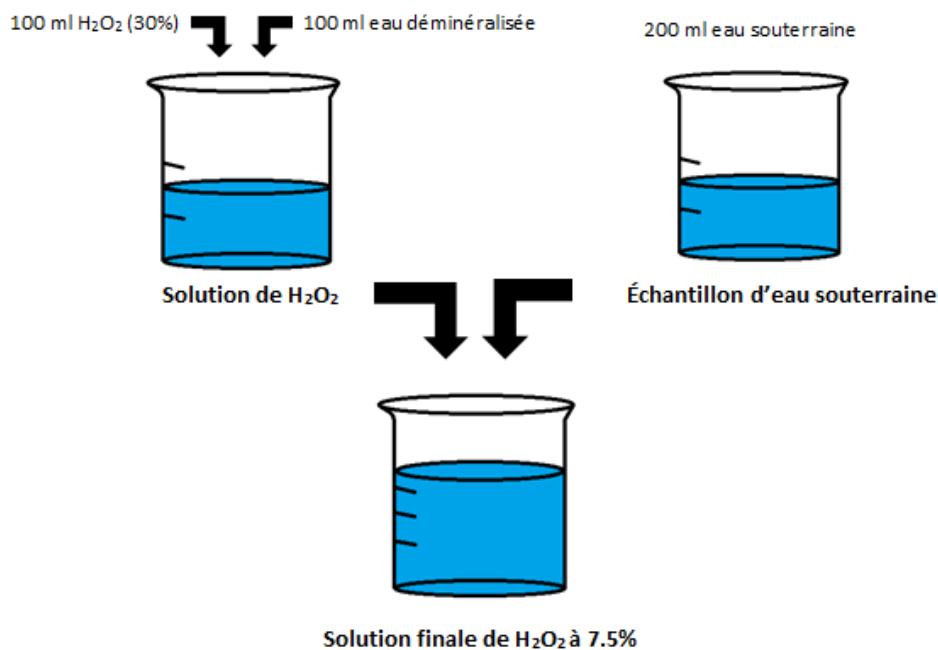


Figure 3.7 Schéma du mélange de solution de H_2O_2 et d'eau souterraine.

Les mesures sont prises avec une pipette jetable afin d'avoir plus d'espace et de maniabilité pour échantillonner la solution. Ensuite, les dilutions sont faites avec des pipettes électroniques. La pipette Eppendorf Reference 2 ($1000 \mu l$) est utilisée pour prendre $1 ml$ de solution tandis que la pipette E4XLS RAININ ($1 ml - 10 ml$) permet l'ajout de $9 ml$ d'eau déminéralisée. Le colorimètre SMART3 nécessite seulement $200 \mu l$ de solution pour prendre une mesure de concentration en peroxyde d'hydrogène. La pipette E4XLS RAININ ($100 \mu l - 1 ml$) est utilisée pour cela et la pipette E4XLS RAININ ($1 ml - 10 ml$) permet d'ajouter l'eau déminéralisée à la solution. Ces manipulations ont été modifiées à la démarche proposée dans le manuel d'utilisation du colorimètre SMART3 suite à divers essais. L'utilisation de pipettes permet une meilleure précision. Au final, une fiole avec un échantillon de la solution contient $200 \mu l$ de celle-ci, $9.8 ml$ d'eau déminéralisée ainsi que les agents réactifs de LaMotte permettant une coloration de l'eau. La figure 3.3 affiche cette coloration pour diverses mesures. Cette fiole est alors déposée dans le colorimètre après 5 minutes de repos de la solution et l'instrument affiche ensuite la concentration de peroxyde d'hydrogène de la solution échantillonnée.

Enfin, pendant le repos de 5 minutes suggéré par le manufacturier, les mesures de pH, de température et d'ORP sont prises. Les mesures sont toujours prises dans le même ordre : le pH, la température et l'ORP.

3.3.3 Essais à température variable

La dernière phase des essais de laboratoire est effectuée à température libre. Un contenant isolé permettant de retenir la chaleur produite par la réaction de dégradation du peroxyde d'hydrogène est alors utilisé. Ce contenant est en fait un thermos en acier inoxydable ; un matériau neutre au contact du peroxyde d'hydrogène. L'essai permet l'analyse des paramètres décrits à la section 3.3.1 et suit le protocole expliqué à la section 3.3.2. La différence observable lors de cet essai est la mesure de température. En effet, le thermos permet de garder la chaleur à l'intérieur de celui-ci et une augmentation de température de la solution peut être observée grâce à la capacité exothermique de la réaction de dégradation du peroxyde d'hydrogène. La température est aussi lue à l'aide de la sonde à pH d'Orion.

Cette phase des essais de laboratoire n'a toutefois pas donné les résultats espérés. En effet, la solution n'étant pas parfaitement isolée, des pertes de chaleur significatives ont donc nui à la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Les résultats et hypothèses seront décrits plus en détail à la section 7.4 de ce mémoire.

3.4 Hypothèses et limitations

Durant la phase expérimentale de ce projet de recherche, plusieurs protocoles ont été testés. Les meilleures pratiques identifiées suite aux tests en laboratoire sont donc présentées dans cette section.

Tout d'abord, l'évaporation s'est avérée être un facteur critique lors des essais à température plus élevée. La conception des couvercles a été faite et pensée suite à ces tests. De plus, afin de calculer l'erreur due à l'évaporation, un témoin a été placé dans le bain avec une quantité de liquide semblable à celle utilisée pour les essais, soit environ 200 *ml* d'eau déminéralisée. Il est possible de le voir à la figure 3.2 au centre du bain. Ce témoin a été pesé à l'aide d'une balance lors de chaque mesure afin de pouvoir tracer une courbe d'évaporation et de faire les calculs d'erreurs. Les pourcentages d'évaporation définis durant les essais en laboratoire sont présentés au tableau 3.2. Ces mesures ont été prises 60 heures après le début des essais pour chacune des températures.

Tableau 3.2 Pourcentages d'évaporation définis lors des essais en laboratoire après 60h.

Température des essais	Évaporation (%)
20°C	0.59
30°C	1.52
40°C	2.77

Ensuite, les divers tests exploratoires ont montré une très grande variation des valeurs de concentration de peroxyde d'hydrogène d'une mesure à l'autre. Suite à ces observations, le protocole expérimental a été modifié pour assurer une meilleure précision. Des pipettes ont donc été utilisées pour chaque étape nécessitant une mesure de quantité de liquide. De plus, pour assurer une homogénéité de la solution, celle-ci est bien mélangée à l'aide de la pipette jetable avant de prendre un échantillon. Ces précautions ont permis d'améliorer les mesures de concentrations du peroxyde d'hydrogène en diminuant les écarts entre les mesures prises l'une à la suite de l'autre.

Enfin, il est difficile de réaliser des essais en laboratoire avec de l'eau contaminée par un contaminant volatil. En effet, la contamination de l'eau souterraine s'est atténuée assez rapi-

dément jusqu'à absence de contamination après de simples tests exploratoires. Des analyses ont été faites par les laboratoires de Groupe Environex et ont révélé des résultats inférieurs à la limite de détection. Il a donc été décidé qu'il n'y a plus de contamination dans l'échantillon d'eau souterraine lors des essais en laboratoire. Par contre, malgré ce fait, il y a tout de même présence de plusieurs ions dans l'eau. Le fer a été mesuré entre 7.61 mg/L et 11.71 mg/L dans l'échantillon d'eau souterraine. L'analyse de fer a été faite par absorption atomique par les Laboratoires de Polytechnique Montréal. Le fer agissant comme catalyseur à la réaction de Fenton, il est donc considéré que l'eau souterraine accélère la réaction malgré l'absence de contaminants organiques.

CHAPITRE 4 INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DE LABORATOIRE

Les essais de laboratoire effectués dans le cadre de ce projet de recherche ont permis d'obtenir des résultats de concentration en peroxyde d'hydrogène, de pH, de température et de potentiel d'oxydo-réduction (ORP). Afin de faire ressortir les informations nécessaires au développement final du modèle numérique, les résultats sont donc analysés dans ce chapitre. D'abord, les constantes de dégradation observées k_{obs} sont déterminées pour chacune des températures suivantes : 20, 30 et 40°C. Avec ces constantes, il est ensuite possible de déterminer les paramètres inconnus de la loi d'Arrhenius afin d'inclure celle-ci dans le modèle numérique. Enfin, ce chapitre présente, aux deux dernières sections, une analyse des résultats de pH et d'ORP.

4.1 Dégradation du peroxyde d'hydrogène

Les essais en laboratoire consistent en l'ajout d'une solution de peroxyde d'hydrogène à une concentration d'environ 4 mol/L (15%) à l'eau souterraine contenant de 7 à 11 mg/L de fer. La concentration de la solution à l'essai est donc mesurée en fonction du temps. Ces essais sont effectués en double pour chacune des températures suivantes : 20, 30 et 40°C. De plus, des essais supplémentaires sont effectués dans l'eau déminéralisée afin de déterminer l'effet de l'eau souterraine sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Les figures 4.1, 4.2 et 4.3 affichent les résultats de dégradation du peroxyde d'hydrogène pour chacune des températures étudiées. Ainsi, on peut observer une réponse différente entre les essais dans l'eau souterraine et ceux dans l'eau déminéralisée (blancs). Les pourcentages de dégradation, après 48 heures d'essais, ont été calculés pour chacun des essais et sont présentés au tableau 4.1. Ainsi, pour les essais à 20°C, 24.6% du H_2O_2 a été dégradé contre seulement 7.5% pour le blanc à la même température. Ces écarts calculés démontrent que la composition de l'eau souterraine apporte un réel impact sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène : les ions présents dans l'eau souterraine causent effectivement une augmentation de la vitesse de dégradation du peroxyde d'hydrogène.

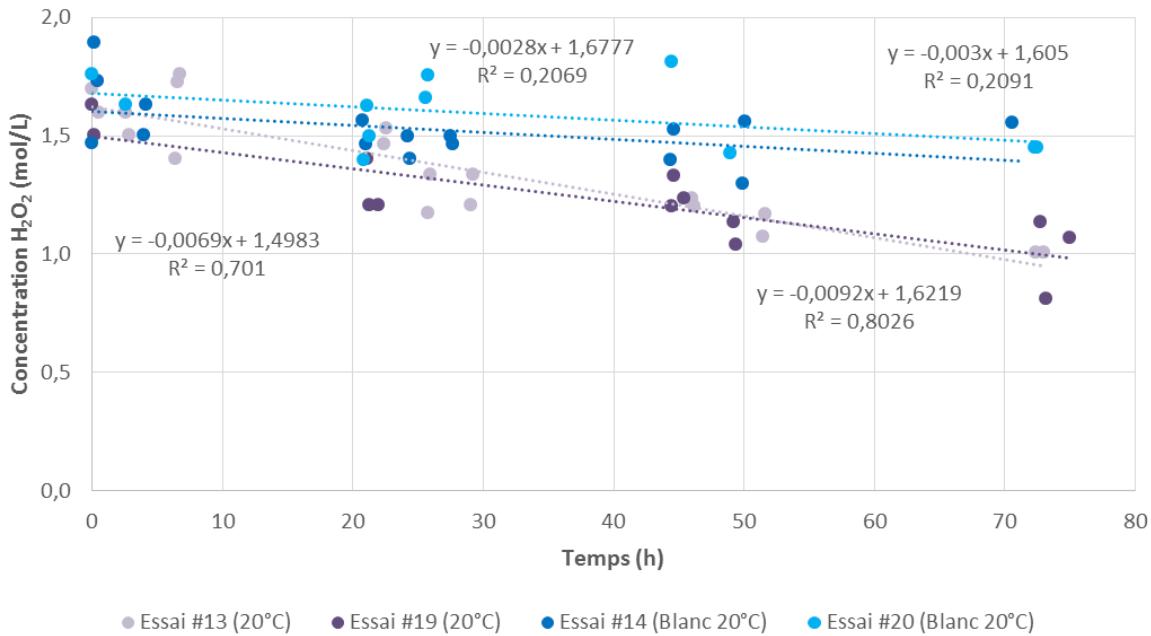


Figure 4.1 Évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans le temps à 20°C pour les essais dans l'eau souterraine et les blancs.

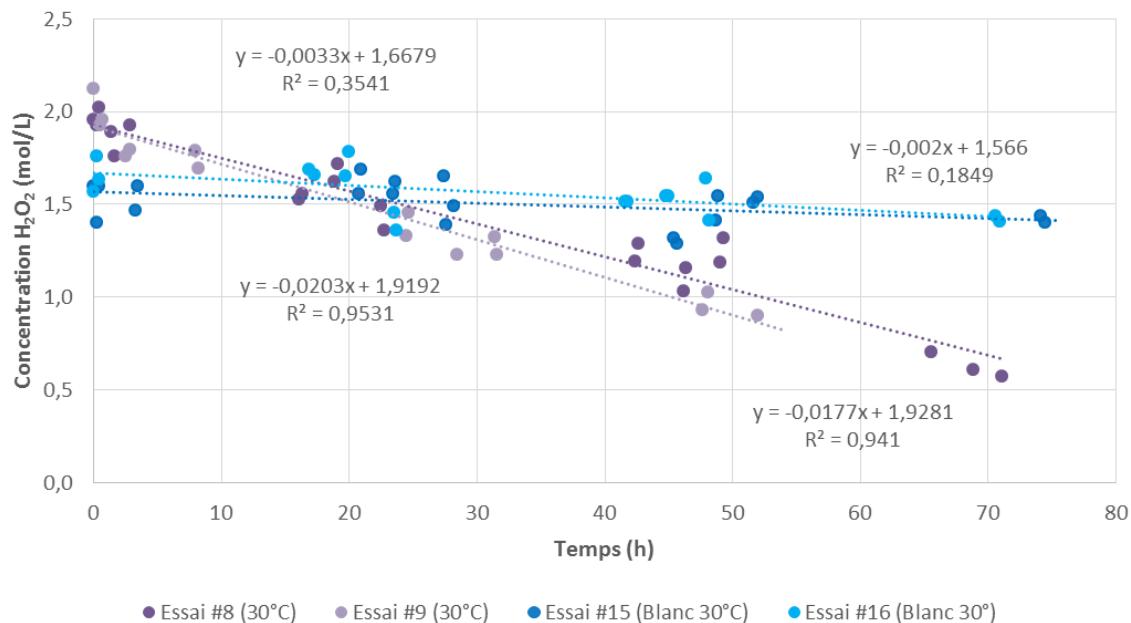


Figure 4.2 Évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans le temps à 30°C pour les essais dans l'eau souterraine et les blancs.

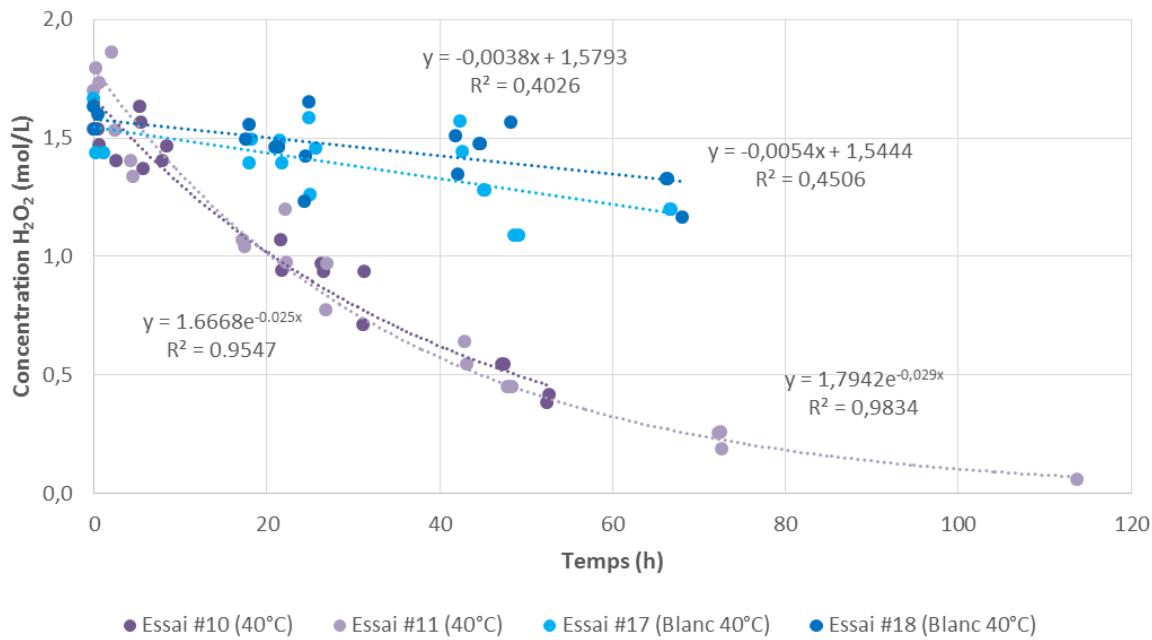


Figure 4.3 Évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans le temps à 40°C pour les essais dans l'eau souterraine et les blancs.

Tableau 4.1 Pourcentage de dégradation de peroxyde d'hydrogène en fonction du type d'essai et de la température (après 48 heures).

Température	Dégradation durant les essais	Dégradation des blancs
20°C	24.6%	7.5%
30°C	49.0%	7.7%
40°C	73.9%	14.0%

La figure 4.4 présente toutes les courbes de dégradation de peroxyde d'hydrogène à chacune des températures étudiées. Celle-ci permet de comparer la dégradation de H_2O_2 dans le temps en fonction de la température. Les deux courbes à $20^\circ C$ montrent une faible dégradation de peroxyde d'hydrogène. Selon la loi d'Arrhenius, le H_2O_2 est censé se dégrader plus rapidement à plus grande température. Ainsi, il y a bel et bien une différence entre la dégradation à $20^\circ C$ et les deux autres températures ($30^\circ C$ et $40^\circ C$). Par contre, entre $30^\circ C$ et $40^\circ C$, il est plus difficile de comparer les courbes de dégradation. À $30^\circ C$, la dégradation est décrite par une fonction linéaire tandis qu'à $40^\circ C$, c'est une fonction exponentielle qui décrit la dégradation.

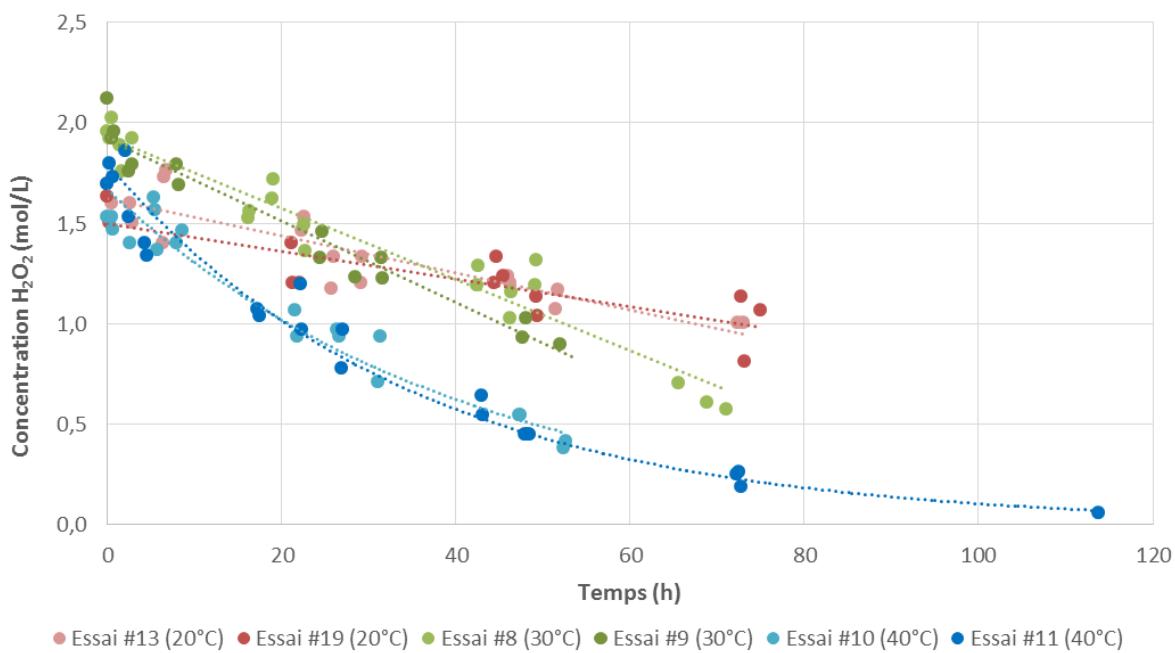


Figure 4.4 Évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans le temps.

Toujours à la figure 4.4, la concentration initiale de H_2O_2 varie pour les essais à 20, 30 et $40^\circ C$. La variation de concentration initiale de H_2O_2 est probablement due à la dégradation lente de la réserve de H_2O_2 à 30% de concentration. Bien que la solution de H_2O_2 soit conservée à $4^\circ C$, il peut tout de même y avoir dégradation dans le temps. Les essais présentés à la figure 4.4 ont été réalisés dans l'ordre suivant : $30^\circ C$, $40^\circ C$ et finalement $20^\circ C$. Ceci explique donc les variations de concentrations initiales.

Les différences de concentrations initiales de peroxyde d'hydrogène sont donc corrigées en normalisant les courbes de la figure 4.4. La figure 4.5 présente les résultats normalisés. Par

contre, la détermination de constantes de dégradation à chaque température permettrait d'établir une meilleure comparaison de la dégradation du peroxyde d'hydrogène aux différentes températures étudiées en laboratoire. Le calcul des constantes de dégradation se fait selon la méthode décrite au tableau 2.1. Ces calculs sont présentés à la section 4.1.1.

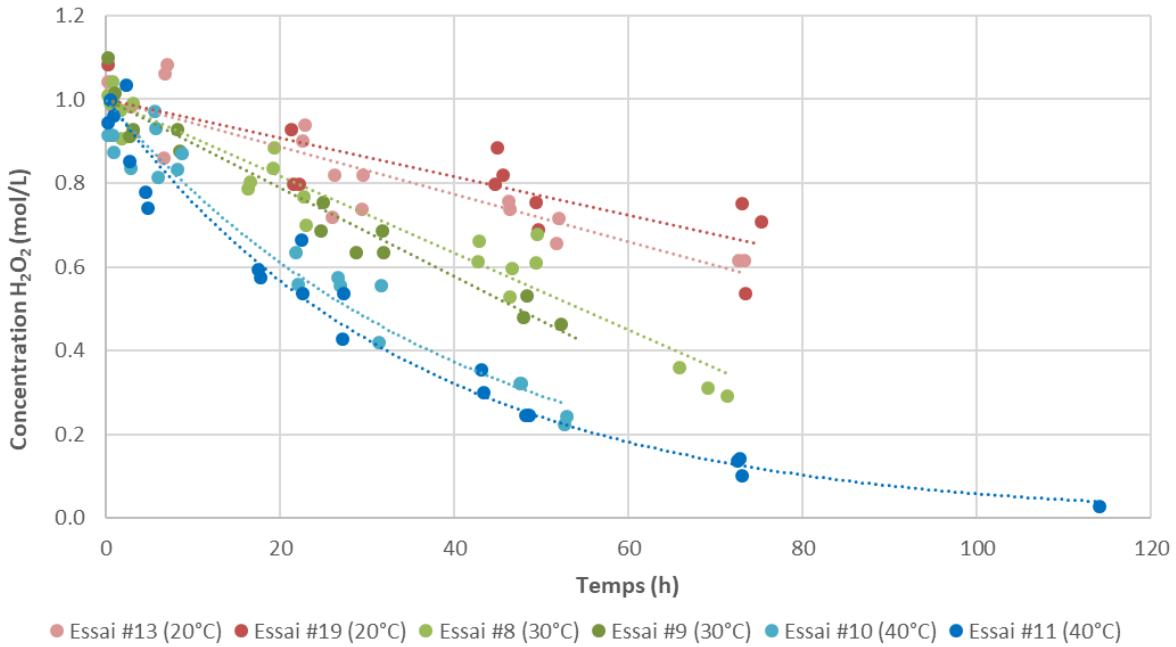


Figure 4.5 Évolution de la concentration du peroxyde d'hydrogène normalisée en fonction du temps.

4.1.1 Détermination des k_{obs}

Dans la littérature, il est mentionné à diverses reprises que la dégradation du peroxyde d'hydrogène suit une pseudo-cinétique de premier ordre (De Laat et Gallard, 1999; Petigara *et al.*, 2002; Tachiev *et al.*, 2000; Venny *et al.*, 2012). Afin de valider cet ordre de cinétique, il faut observer pour chaque température (20, 30 et 40°C) une droite linéaire de $\ln k_{obs}$ en fonction du temps pour les 20% de dégradation initiale du H_2O_2 (De Laat et Gallard, 1999).

Détermination des k_{obs} à 20°C

Les résultats de dégradation du H_2O_2 à 20°C sont présentés selon les trois ordres de réaction possibles. La figure 4.6 affiche les courbes des données de laboratoire en fonction des ordres de réaction 0, 1, et 2. Il est possible d'y observer une tendance linéaire pour chacune des

droites, indiquant que pour $20^{\circ}C$, la dégradation du H_2O_2 peut suivre n'importe lequel des trois modèles. Par contre, puisque la littérature priorise le premier ordre, les calculs seront effectués avec le graphique (b) de la figure 4.6. De plus, les coefficients de corrélation affichés sur les graphes valident ce choix d'ordre de réaction avec un coefficient de 0.78 pour l'ordre 1. Suite à ce choix, De Laat et Gallard (1999) utilisent l'équation 4.1 afin de déterminer k_{obs} . Pour les essais à $20^{\circ}C$, la constante de dégradation du peroxyde d'hydrogène calculée k_{obs} est de 0.0065 1/h.

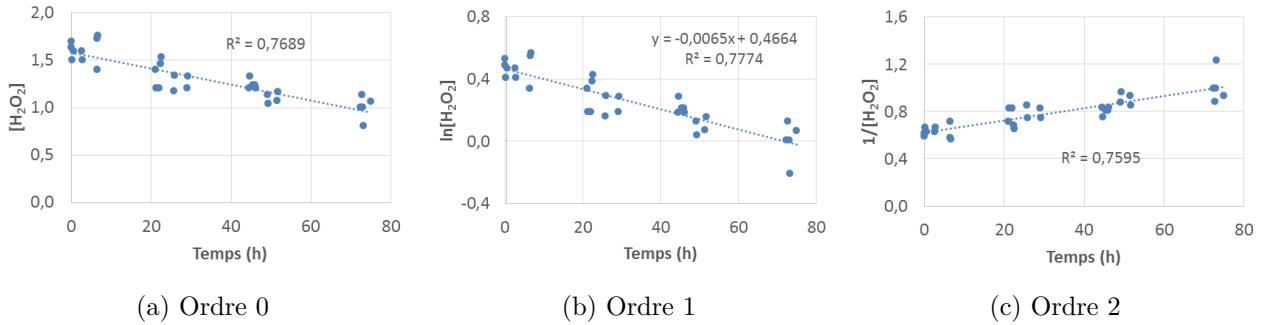


Figure 4.6 Détermination de l'ordre de réaction à $20^{\circ}C$.

$$\ln([H_2O_2] / [H_2O_2]_0) = -k_{obs} \cdot t \quad (4.1)$$

Détermination des k_{obs} à $30^{\circ}C$

La constante de dégradation du peroxyde d'hydrogène à $30^{\circ}C$ est déterminée selon la même approche qu'à une température de $20^{\circ}C$. La figure 4.7 affiche les courbes selon les trois différents ordres de réaction. À cette température, les coefficients de corrélation ne valident pas le choix du premier ordre. En effet, le coefficient de corrélation le plus élevé (0.94) est observé pour une réaction d'ordre 0. Toutefois, selon la littérature, c'est la réaction d'ordre 1 qui devrait décrire la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Ainsi, avec un coefficient de corrélation de 0.91, l'ordre 1 est donc choisi pour le calcul de la constante de dégradation observée k_{obs} . À l'aide de l'équation 4.1, la valeur de k_{obs} calculée est de 0.0144 1/h.

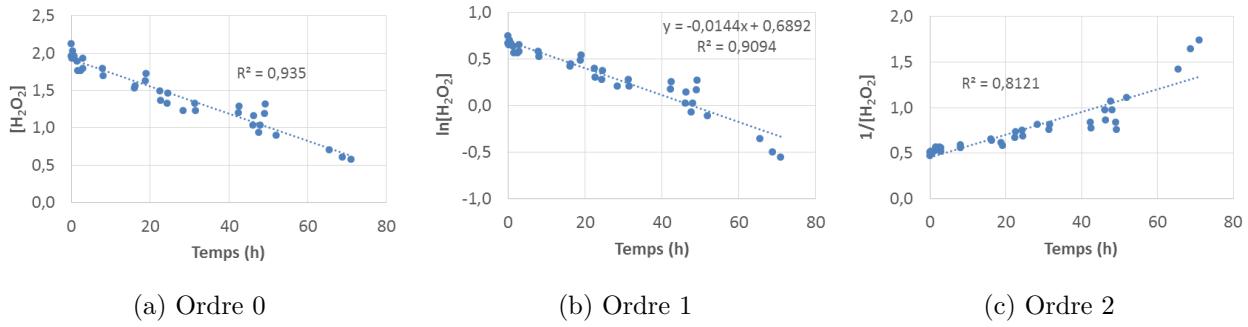


Figure 4.7 Détermination de l'ordre de réaction à 30°C.

Détermination des k_{obs} à 40°C

Pour terminer, la constante de dégradation du peroxyde d'hydrogène est aussi calculée à $40^{\circ}C$. La méthode est la même qu'aux températures précédentes. La figure 4.8 affiche les courbes selon les trois ordres de réaction possibles. L'ordre 1 est sélectionné pour les calculs puisque le meilleur coefficient de corrélation (0.98) est obtenu avec l'ordre 1. L'équation 4.1 permet donc de calculer un k_{obs} d'une valeur de 0.0276 1/h.

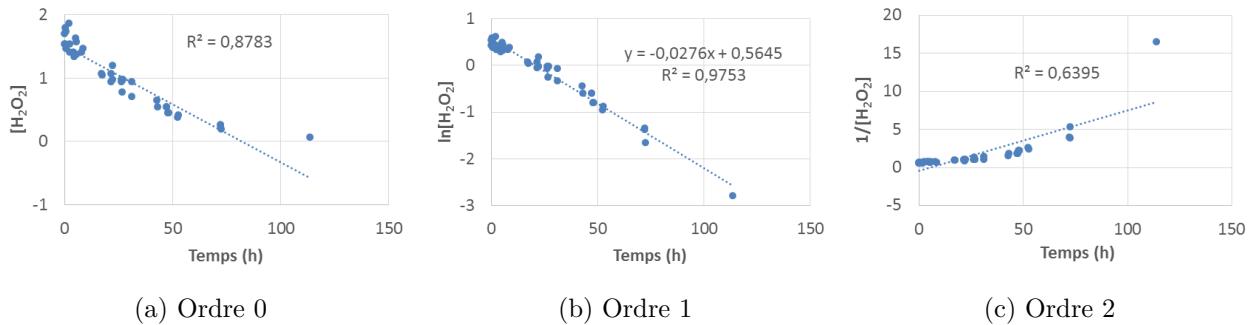


Figure 4.8 Détermination de l'ordre de réaction à 40°C.

Discussion des résultats de k_{obs}

L'ordre de réaction est déterminé à l'aide des résultats de laboratoires qui comportent une certaine marge d'erreur. C'est pourquoi l'ordre 1 est choisi malgré les résultats observés à une température de $30^{\circ}C$ favorisant le choix de l'ordre 0. L'ordre 1 est tout de même choisi puisque la littérature décrit la dégradation du peroxyde d'hydrogène comme étant définie par une pseudo-cinétique de premier ordre et selon l'ensemble des résultats, c'est bel et bien l'ordre 1 qui présente un meilleur ajustement visuel à toutes les températures et un coefficient

de corrélation moyen plus élevé. Le tableau 4.2 présente les coefficients de corrélation pour chaque température ainsi que des moyennes permettant de choisir l'ordre 1 pour l'ensemble des résultats.

Tableau 4.2 Coefficients de corrélation des ordres de réaction à 20, 30 et 40°C.

Température	20°C	30°C	40°C	Moyenne
Ordre 0	0.77	0.94	0.88	0.86
Ordre 1	0.78	0.91	0.98	0.89
Ordre 2	0.76	0.81	0.64	0.74

Selon Schumb *et al.* (1955), la constante de dégradation du peroxyde d'hydrogène devrait augmenter d'un facteur de 2.3 à chaque augmentation de 10°C. De plus, la littérature mentionne qu'en générale, la constante de réaction double à chaque 10°C (Upadhyay, 2006). Les valeurs calculées décrivent bel et bien la tendance décrite : les k_{obs} calculés doublent à chaque 10°C supplémentaires. Les valeurs de k_{obs} calculées suite aux résultats de laboratoire sont présentées dans le tableau 4.3. Afin de valider ces valeurs, elles seront comparées à la loi d'Arrhenius dans la section suivante.

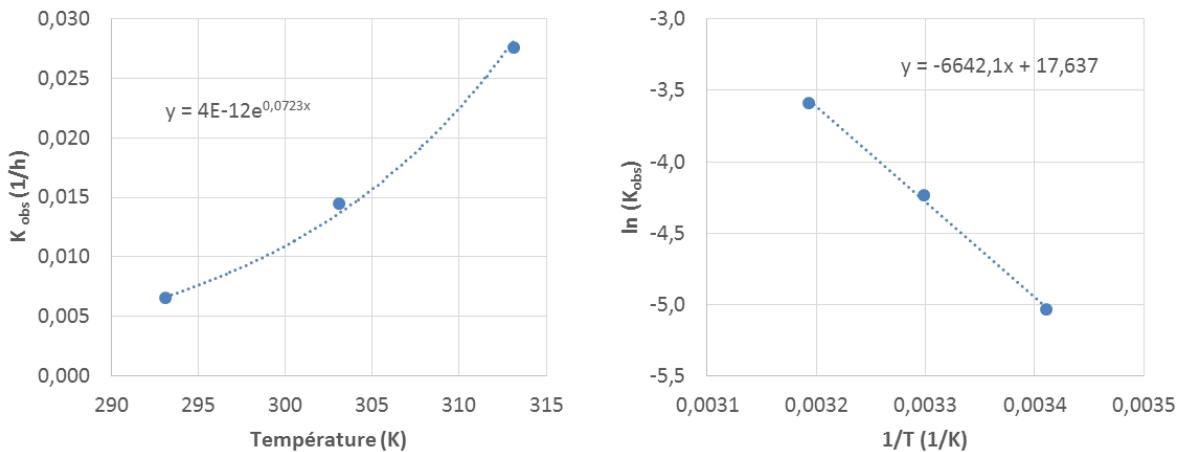
Tableau 4.3 Synthèse des constantes de dégradation calculées (k_{obs}) à l'aide des résultats de laboratoire.

Température	$k_{obs} \left[\frac{1}{h} \right]$
20°C	0.0065
30°C	0.0144
40°C	0.0276

4.1.2 Développement de la loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius établit une relation entre la température à laquelle se produit une réaction et sa constante de réaction. Cette loi est décrite par l'équation 2.24 présentée à la section 2.3.6. Afin d'appliquer cette loi à la dégradation du peroxyde d'hydrogène étudié dans le cadre de ce projet, la détermination du facteur préexponentiel A et de l'énergie d'activation E_a est nécessaire. La méthode de calcul est expliquée dans cette section. Tout d'abord, la

loi d'Arrhenius respecte une augmentation exponentielle de la constante de réaction k lors de l'augmentation de la température. Il est donc possible d'établir que $\ln(k)$ varie linéairement en fonction de $\frac{1}{T}$ où la température est exprimé en Kelvin. La figure 4.9 affiche ces deux courbes avec les résultats de laboratoire à $40^{\circ}C$. Une seule des trois températures est nécessaire pour déterminer le facteur préexponentiel A et l'énergie d'activation E_a .



(a) k_{obs} en fonction de la température en Kelvin. (b) $\ln(k_{obs})$ en fonction de l'inverse de la température en Kelvin.

Figure 4.9 Détermination des paramètres de la loi d'Arrhenius.

Ensuite, la pente de la droite de $\ln(k_{obs})$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet de déterminer l'énergie d'activation E_a . En effet, cette droite présente une pente m et une valeur initiale b selon l'équation 4.2. Lorsque cette équation est présentée sous forme exponentielle (équation 4.3) et comparée à la loi d'Arrhenius, il est alors possible d'établir une relation entre la pente m , l'énergie d'activation ainsi que la constante des gaz parfaits R , tel que présenté à l'équation 4.4.

$$\ln k_{obs} = -\frac{m}{T} + b \quad (4.2)$$

$$k = A e^{-\frac{m}{T}} \quad (4.3)$$

$$m = \frac{E_a}{R} \quad (4.4)$$

Cette série de manipulations de la loi d'Arrhenius permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation E_a pour la dégradation du peroxyde d'hydrogène. L'énergie d'activation E_a déterminée est de 53 kJ/mol . Il reste donc à déterminer le facteur préexponentiel A. Celui-ci se calcule à l'aide de l'équation 4.5. Il suffit d'isoler A afin d'en déterminer la valeur. Ces calculs ont permis d'établir un facteur préexponentiel de $1.7 \times 10^7 \text{ 1/h}$.

$$\ln k_{obs} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4.5)$$

L'équation 4.6 décrit la loi d'Arrhenius selon les nouvelles constantes calculées dans cette section.

$$k = 1.7 \times 10^7 e^{-\frac{5.3 \times 10^4}{RT}} \quad (4.6)$$

Puisque les calculs ont été effectués à l'aide des résultats des essais de laboratoire à $40^\circ C$, une validation avec les valeurs k_{obs} calculées à 20 et $30^\circ C$ est présenté à la figure 4.10.

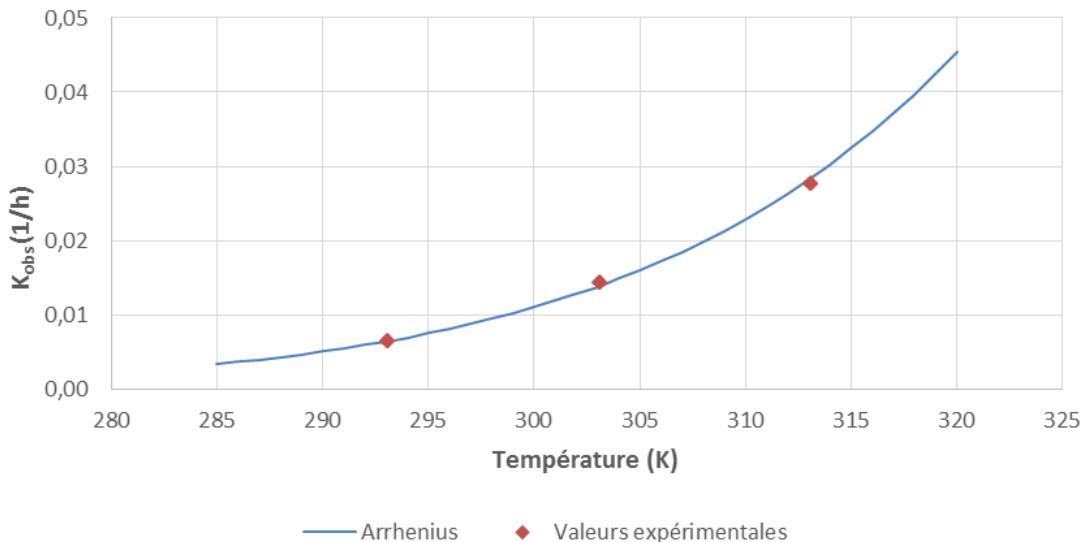


Figure 4.10 Validation des paramètres calculés de la loi d'Arrhenius.

4.2 Le pH

La figure 4.11 affiche le pH de la solution dans le temps selon les différents essais réalisés dans le cadre de ce projet. Trois pentes peuvent être observées en fonction de la température de l'essai. On observe une augmentation du pH élevé avant 10h et ensuite, l'augmentation de

pH devient linéaire et est moins rapide. Lorsque la température est plus faible (20°C), le pH atteint est relativement plus faible qu'à température plus élevée (40°C). Le pH est donc plus élevé lorsque la température est élevée. Entre les pH de 7.0 et 7.5 se produit un ralentissement de l'augmentation du pH. Ceci se produit après 3-4 heures d'essai pour chacun des essais.

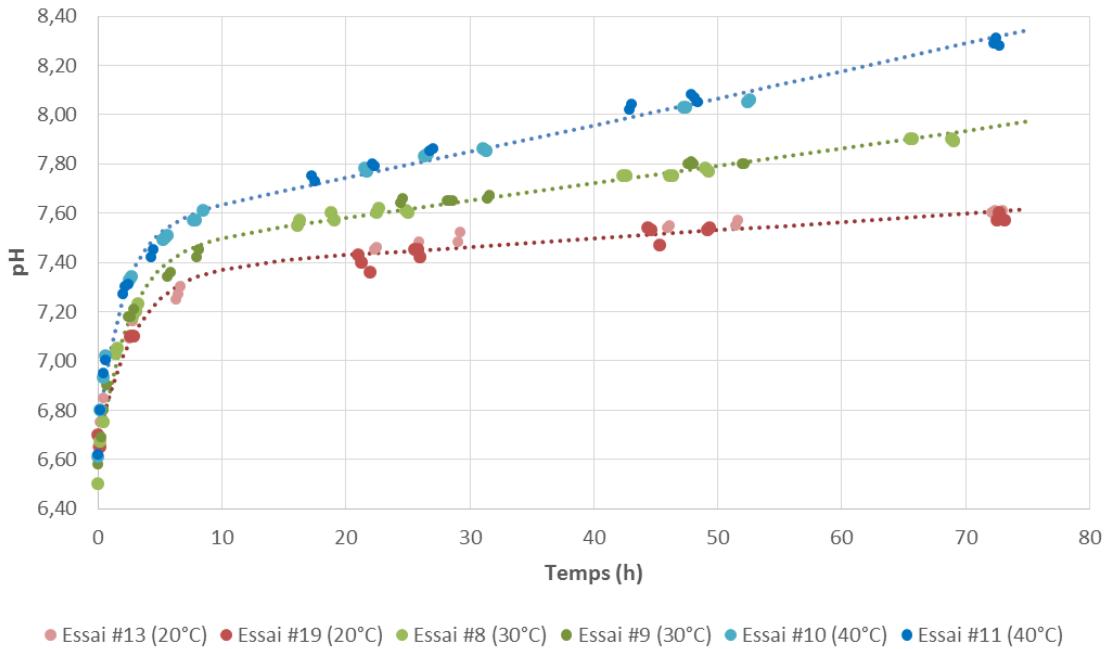


Figure 4.11 Évolution du pH durant la dégradation du peroxyde d'hydrogène.

De plus, les courbes à la figure 4.11 montrent que le pH des solutions étudiées passe d'environ 6.5 jusqu'à 7.6-8.3. Il y a donc une évolution de pH acide à basique. L'augmentation soudaine de pH puis son ralentissement pourraient s'expliquer par la valeur initiale du pH lors des essais. En effet, lorsque le pH est proche du pH neutre, celui-ci a tendance à varier beaucoup plus rapidement puisque la solution se comporte comme de l'eau pure (Servant et Tournier, 1983). Puis, aussitôt le pH plus élevé que celui de l'eau pure, l'augmentation de pH se fait plus lentement.

4.3 L'ORP

Tout comme le pH, l'étude de l'ORP démontre une différence entre les essais à différentes températures. L'ORP des solutions diminue fortement au début des essais et après 10 heures, la diminution de l'ORP est linéaire. Comme la figure 4.12 le montre, différents minimums sont atteints en fonction de la température de l'essai. L'essai à 20°C montre un minimum d'ORP

d'environ 310 mV tandis que l'essai à $40^{\circ}C$ présente un minimum d'environ 210 mV. L'ORP étant une mesure du pouvoir d'oxydation de l'agent oxydant présent dans la solution, plus la valeur est élevée, plus cet agent est oxydant. Ainsi, les valeurs observées démontrent qu'au début des essais, l'agent affiche un pouvoir oxydant très élevé et celui-ci diminue au cours des essais. Cette diminution est plus importante au début de l'essai puis, l'ORP se stabilise par la suite. Le pouvoir oxydant du peroxyde d'hydrogène est donc essentiellement affecté durant les 5 premières heures d'essais, dans ces conditions précises. Ces résultats pourraient diverger en fonction de la composition de l'eau souterraine.

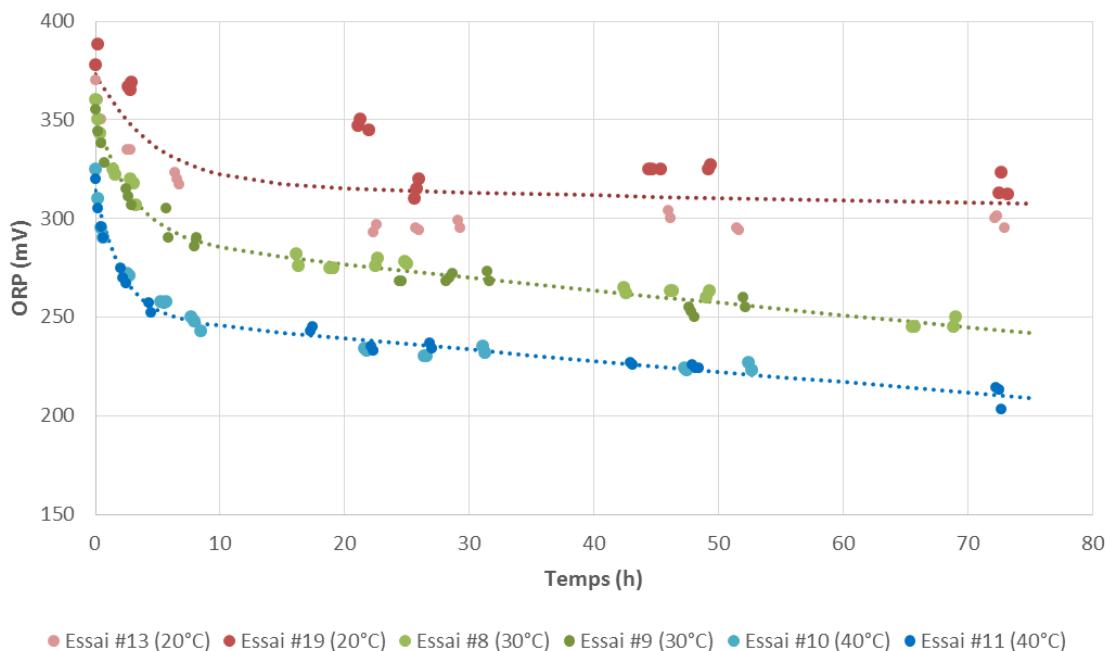


Figure 4.12 Évolution de l'ORP durant la dégradation du peroxyde d'hydrogène.

CHAPITRE 5 MODÉLISATION NUMÉRIQUE DES ESSAIS DE LABORATOIRE

Ce projet de recherche vise à développer un modèle numérique permettant d'étudier le traitement de l'eau souterraine par OCIS. Ce modèle numérique comprend des lois de dégradation du peroxyde d'hydrogène validées à partir d'essais en laboratoire. Le présent chapitre traite donc de la validation des constantes de dégradation du peroxyde d'hydrogène et du dégagement de chaleur défini par la loi d'Arrhenius.

5.1 Température fixe en réacteur

Dans cette section, les résultats de laboratoire sont comparés aux simulations effectuées à différentes températures fixes, soit 20, 30 et 40°C.

5.1.1 Modèle numérique de dégradation

Les essais réalisés ont permis d'obtenir une valeur de constante de dégradation du peroxyde d'hydrogène en fonction de la température du milieu et donc, de déterminer les paramètres de la loi d'Arrhenius. La première étape de modélisation consiste à reproduire la dégradation du peroxyde d'hydrogène dans un système fermé parfaitement homogène et sans perte de chaleur ou variation de température. À cet effet, le modèle numérique résoud l'équation différentielle ordinaire (EDO) suivante à l'aide du logiciel de simulation COMSOL multiphysics :

$$\frac{\partial[H_2O_2]}{\partial t} = -k_{obs} \cdot [H_2O_2] \quad (5.1)$$

où la concentration de peroxyde d'hydrogène en fonction du temps représente le taux de dégradation du produit en question et k_{obs} est la constante de dégradation du peroxyde d'hydrogène calculée au chapitre 4. Selon la température imposée, k_{obs} varie en fonction de l'équation 4.6 établie au chapitre 4.

Cette étape du modèle numérique tient compte de divers paramètres d'entrée tels que la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène ainsi qu'une température fixe du système. Les simulations effectuées avec le modèle numérique permettent de comparer les résultats expérimentaux aux simulations afin de valider cette partie du modèle. De plus, la solution analytique de cette équation différentielle suggère une courbe exponentielle décroissante qui

est alors bel et bien observée à la section suivante où les résultats sont présentés.

5.1.2 Résultats numériques et interprétation

Les simulations présentent des résultats similaires aux résultats expérimentaux aux températures fixes de 20, 30 et 40°C (voir figures 5.1, 5.2 et 5.3). Ainsi, pour les trois simulations reproduisant les essais de laboratoire, la température est simplement imposée lors du calcul de la concentration en fonction du temps.

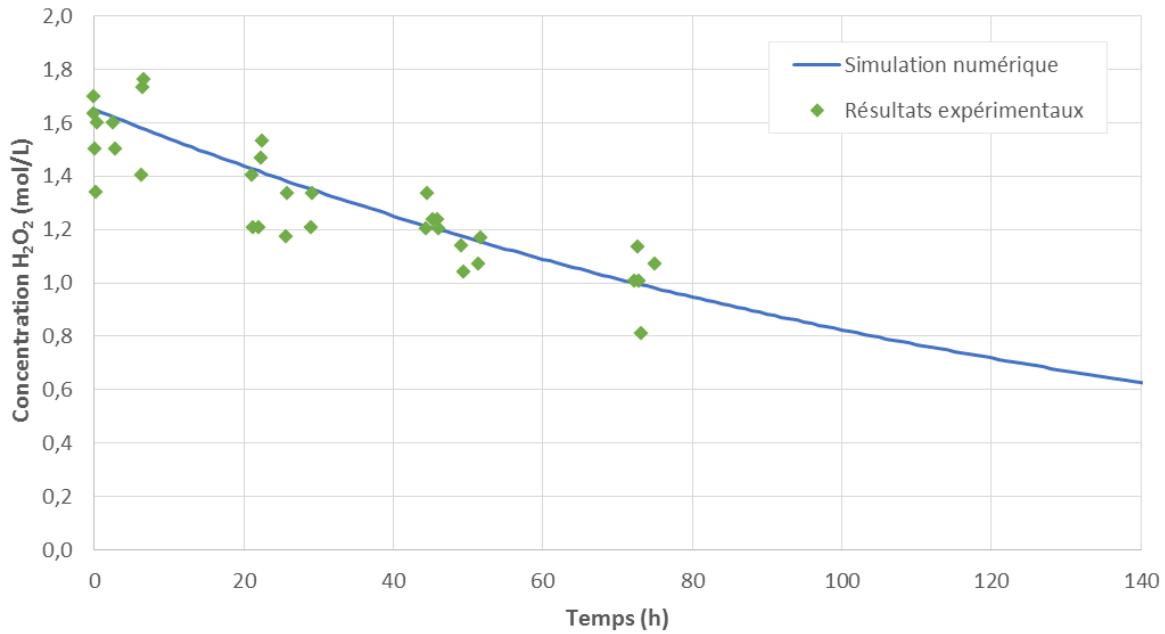


Figure 5.1 Comparaison des résultats en laboratoire (astérisques verts) avec les résultats numériques (ligne bleue) à 20°C ($[H_2O_2]_{ini} = 1.65 \text{ mol/L}$).

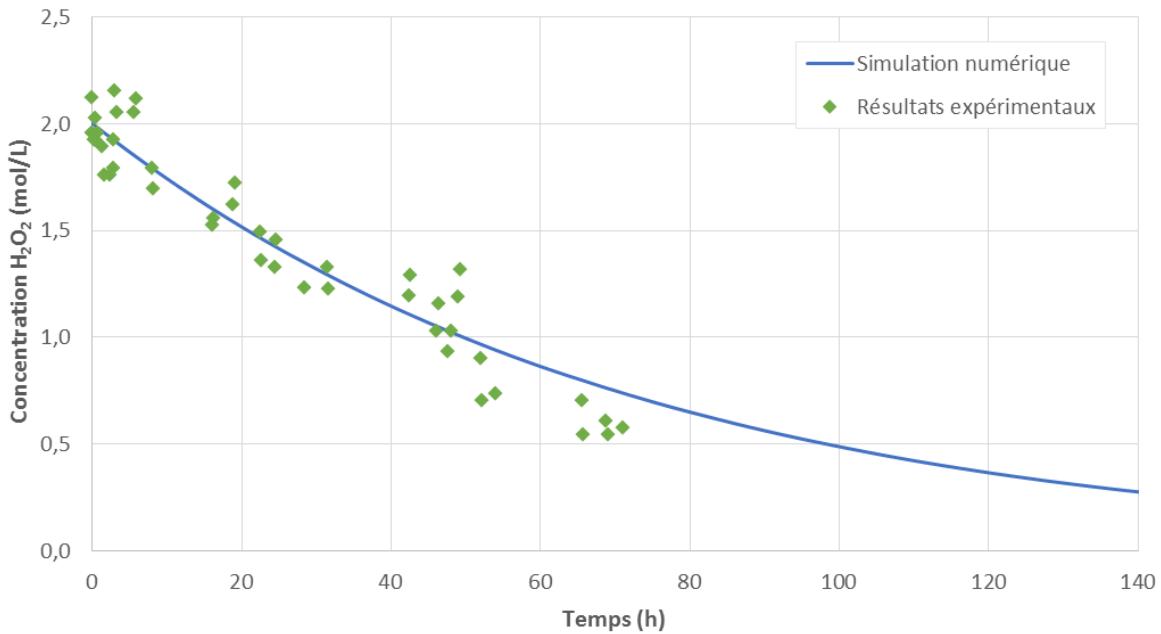


Figure 5.2 Comparaison des résultats en laboratoire (astérisques verts) avec les résultats numériques (ligne bleue) à $30^{\circ}C$ ($[H_2O_2]_{ini} = 2\ mol/L$).

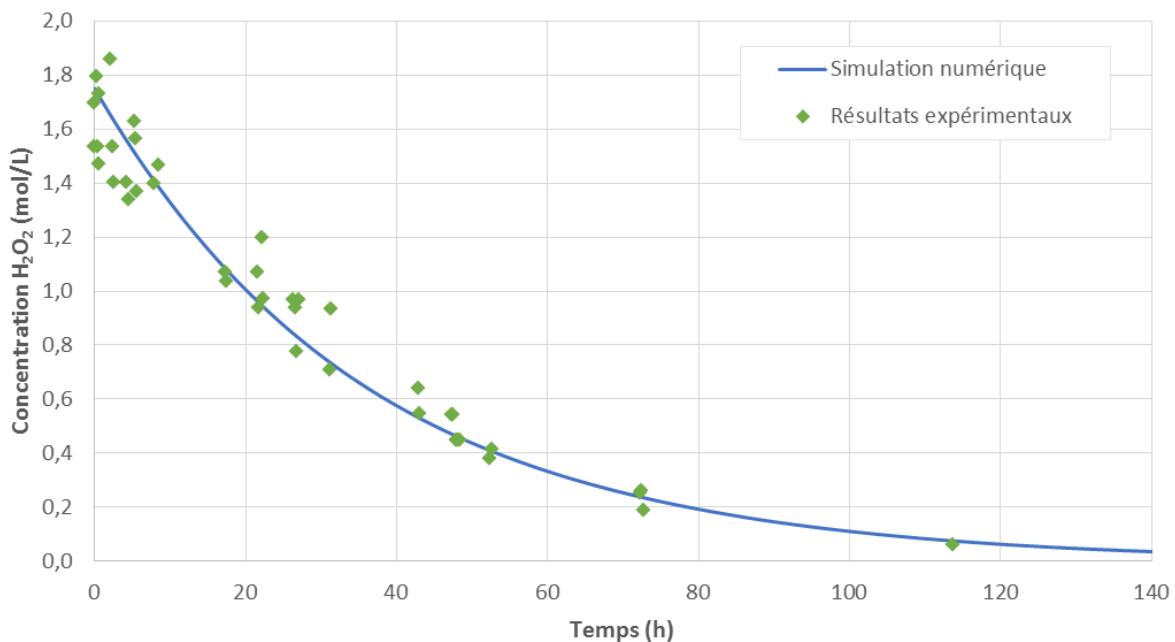


Figure 5.3 Comparaison des résultats en laboratoire (astérisques verts) avec les résultats numériques (ligne bleue) à $40^{\circ}C$ ($[H_2O_2]_{ini} = 1.75\ mol/L$).

Pour chacune des figures 5.1, 5.2 et 5.3, une moyenne des pourcentages d'erreurs sont calculées. Ces résultats, présentés au tableau 5.1, indiquent une erreur relative faible compte tenu des incertitudes expérimentales.

Tableau 5.1 Moyenne des pourcentages des erreurs entre les points expérimentaux et la courbe modélisée pour la dégradation du peroxyde d'hydrogène.

Température	Erreur moyenne
20°C	7.06%
30°C	10.05%
40°C	9.48%

Les trois figures présentées précédemment ainsi que les valeurs de pourcentages d'erreur valident donc le modèle de dégradation du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps à diverses températures fixes et dans un environnement fermé.

5.1.3 Analyse des résultats

Les résultats obtenus à l'aide du modèle numérique ont été validés à la section précédente. Le modèle numérique peut alors être utilisé pour décrire la dégradation du peroxyde d'hydrogène dans le temps à différentes températures fixes. Il est alors possible d'étudier plus en détail l'effet de la température sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène.

La figure 5.4 présente la dégradation du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps selon diverses températures fixes. La différence de température du milieu semble avoir un gros impact lorsque celle-ci est assez élevée. En effet, la dégradation du peroxyde d'hydrogène est de plus en plus rapide plus la température est élevée. Le temps nécessaire à la dégradation de 50% du H_2O_2 à différentes températures fixes est présenté au tableau 5.2. Ainsi, entre 60 et 70°C, il y a seulement 3 heures de différence pour permettre au H_2O_2 de se dégrader de 50% tandis qu'entre 10 et 20°C, il y a une différence de 119 heures.

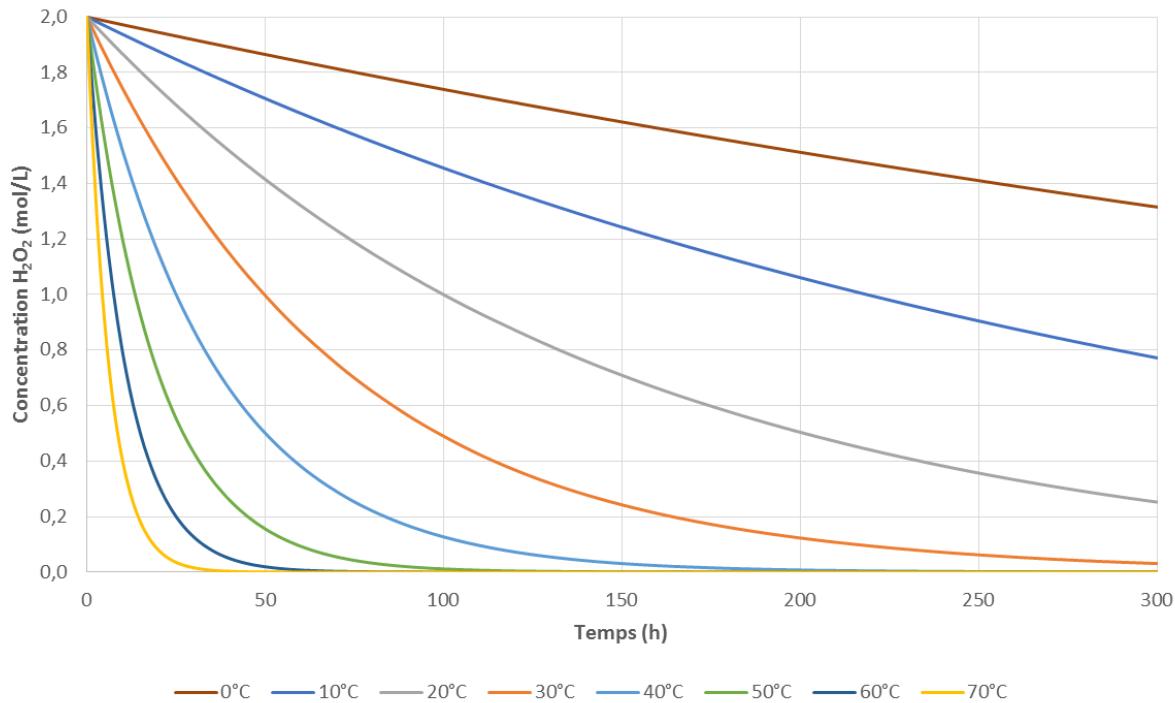


Figure 5.4 Effet de la température sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène.

Tableau 5.2 Temps nécessaire à la dégradation de 50% de H_2O_2 en fonction de la température du milieu.

Température	Temps (h)
10°C	219
20°C	100
30°C	50
40°C	25
50°C	13
60°C	7
70°C	4

Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser une très grande température afin de rendre le peroxyde d'hydrogène très réactif. Par contre, une température de 30°C aura un impact beaucoup plus grand sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène qu'une température de 10°C. Ceci permet d'affirmer que, dans un aquifère, une simple augmentation de quelques degrés Celsius aura

un impact important sur le comportement du peroxyde d'hydrogène puisque la température de l'eau souterraine au Québec est d'environ $10^{\circ}C$ (Simard et Des Rosiers, 1979).

De plus, avec le modèle présenté, il est possible d'imposer une concentration initiale de peroxyde d'hydrogène lors de la simulation. La figure 5.5 présente les effets de cette variation. Peu importe la concentration initiale, le temps nécessaire pour dégrader 50% du peroxyde d'hydrogène reste le même. Ceci est décrit par l'équation 5.2.

$$t_{50} = \frac{-\ln(0.5)}{k_{obs}} \quad (5.2)$$

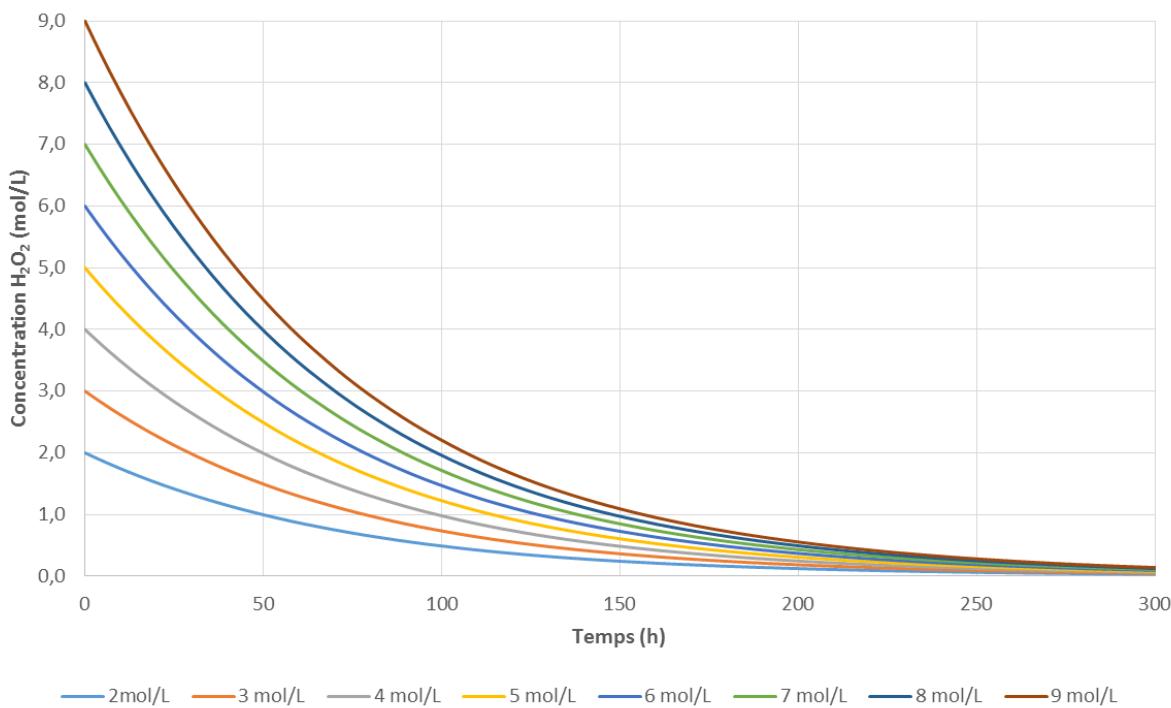


Figure 5.5 Effet de la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Données tirées de simulations à température fixe de $30^{\circ}C$.

Cette figure affiche également une dégradation totale du peroxyde d'hydrogène après un peu moins de 300 heures indépendamment de la concentration initiale imposée. Ainsi, il est donc inutile d'augmenter la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène dans le but d'augmenter la durée de vie de celui-ci.

5.2 Température variable en réacteur

Afin de quantifier le dégagement de chaleur découlant de la dégradation du peroxyde d'hydrogène, le modèle d'éléments finis doit inclure la relation entre la température du milieu et la constante de dégradation du peroxyde d'hydrogène. Ainsi, la suite du développement du modèle numérique comprend de nouvelles équations différentielles ordinaires permettant de tenir compte de la chaleur dégagée par la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Pour ce faire, le modèle numérique est complété avec ces informations et les nouveaux résultats sont analysés et présentés dans cette section.

5.2.1 Modèle numérique à température variable

Le dégagement de chaleur découlant de la dégradation du peroxyde d'hydrogène est ajouté au modèle numérique par diverses équations. L'ajout de ces informations se fait encore à l'aide d'équations différentielles ordinaires (EDO) dans le logiciel Comsol Multiphysics.

Tout d'abord, afin de déterminer le dégagement de chaleur découlant de l'OCIS du peroxyde d'hydrogène, il est important de tenir compte de la variation de concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution, du volume de celle-ci et de la chaleur de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Selon la littérature, la chaleur de décomposition ΔH du peroxyde d'hydrogène est de -95.0 kJ/mol (Marzzacco, 1999). L'équation 5.3 présente la relation entre ces paramètres. Les variables de cette équation sont la chaleur dégagée durant un intervalle de temps ΔQ (J), la variation de concentration durant cet intervalle $[H_2O_2]_{ini} - [H_2O_2]$ (mol/m^3), le volume V (m^3) ainsi que la chaleur de décomposition ΔH (J/mol).

$$\Delta Q = ([H_2O_2]_{ini} - [H_2O_2]) \cdot V \cdot \Delta H \quad (5.3)$$

De plus, il faut définir le lien entre le dégagement de chaleur et la variation de température. Avec la chaleur dégagée ΔQ , il est possible de définir la variation de la température ΔT de la solution. L'équation 5.4 utilise donc la valeur de ΔQ déterminée à l'équation 5.3 en plus de la masse du corps m en kg , de la capacité thermique massique c en $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ainsi que la variation de la température ΔT en Kelvin . Dans cette équation, la masse du corps m étant défini par la densité de l'eau en fonction de la température multipliée par le volume de la solution et la capacité thermique massique c est de $4180 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ (Marzzacco, 1999). La densité d'une solution de peroxyde d'hydrogène étant presque identique à celle de l'eau, celle-ci est négligée.

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (5.4)$$

Enfin, il est possible de combiner ces deux équations afin d'annuler certains paramètres inconnus tels que le volume de solution. En effet, la prochaine étape de modélisation consiste en un modèle numérique couplé en aquifère et alors il sera plus difficile de déterminer le volume de la solution. Ce trouble est donc évité lors de la combinaison des équations. L'équation 5.5 présente l'équation finale utilisée en tant que EDO dans le modèle numérique.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{\left| \frac{\partial[H_2O_2]}{\partial t} \right| \cdot \Delta H}{\rho \cdot c} \right) \quad (5.5)$$

où la variable ρ représente la densité de l'eau en fonction de la température de celle-ci, telle que définie à l'équation 5.6.

$$\rho = -0.0038T^2 - 2.0334T + 729.24 \quad (5.6)$$

Ainsi, l'équation 5.5 est une équation différentielle ayant pour inconnue la température et la concentration du peroxyde d'hydrogène. Le logiciel permet de coupler l'équation de dégradation du peroxyde d'hydrogène (équation 5.1) et celle de la température (équation 5.5).

5.2.2 Résultats numériques et interprétation

La modélisation du dégagement de chaleur découlant de la dégradation du peroxyde d'hydrogène offre des résultats différents de ceux observés à température fixe. En effet, puisque la réaction de dégradation du peroxyde d'hydrogène est exothermique, une augmentation de la température devrait se faire tout au long de la réaction de dégradation. Selon la loi d'Arrhenius, cette augmentation de température aura, en retour, un impact sur la constante de dégradation k_{obs} .

La figure 5.6 présente les courbes de dégradation du peroxyde d'hydrogène à cinq températures fixes, soit 10, 20, 30, 40 et 50°C ainsi que la courbe de dégradation à température variable. Une concentration initiale de 2 mol/L a été utilisée puisque c'était la concentration utilisée lors des essais en laboratoire à température fixe. La courbe présentant la température variable est surmontée de cinq étiquettes présentant la température du milieu au temps où l'étiquette est apposée. Il est donc possible d'observer la pente de la courbe variant d'une température à l'autre. De plus, à la courbe de concentration du réactif à température variable,

la pente observée à chaque température étiquetée est similaire à la pente initiale observée sur les courbes de résultats à température fixe.

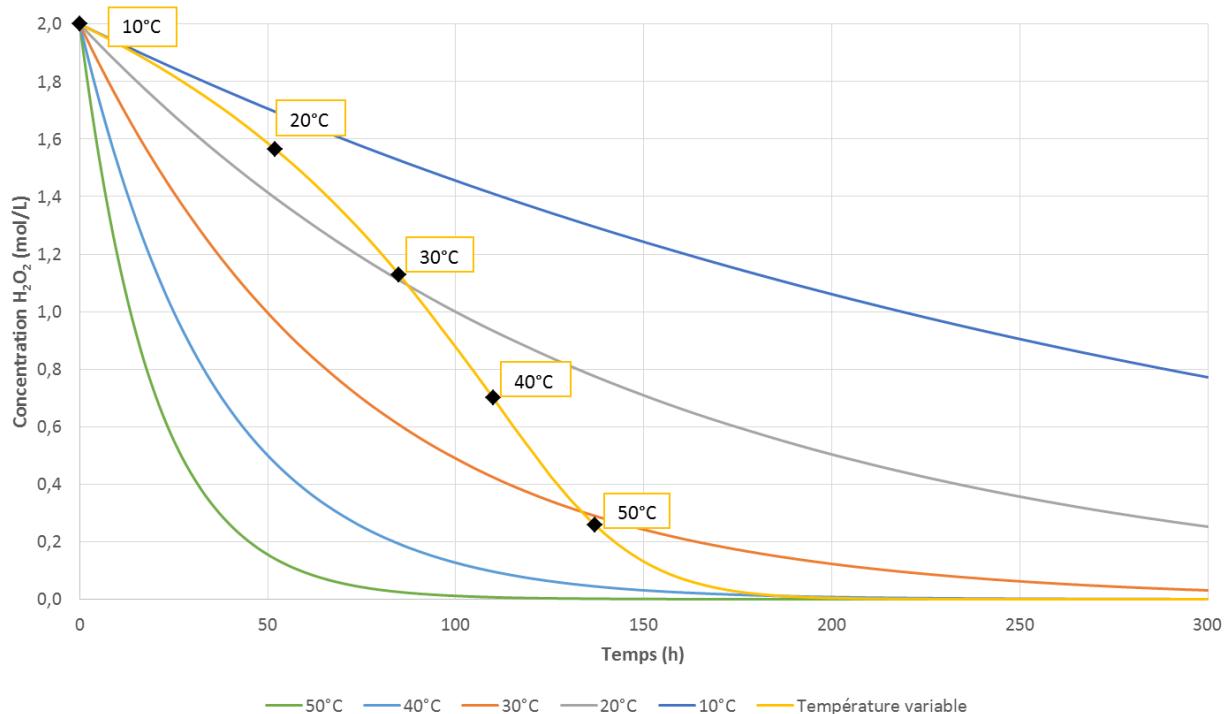


Figure 5.6 Comparaison des résultats numériques de la dégradation du peroxyde d'hydrogène à diverses températures fixes (10°C - 50°C) et à température variable.

La figure 5.6 permet aussi de démontrer que la dégradation du peroxyde d'hydrogène est beaucoup plus rapide à température variable qu'à 10°C , 20°C et 30°C . En effet, cet essai numérique débute à une température initiale de 10°C mais se termine à une température supérieure à 50°C . La réaction à température variable montre aussi une dégradation totale du réactif d'une même durée que la réaction à une température fixe de 40°C . Il n'est donc pas avantageux de tenter d'augmenter la température initiale de la solution puisque l'augmentation de température se fait très rapidement.

Le modèle numérique permet aussi d'obtenir les résultats de la constante de dégradation du peroxyde d'hydrogène (k_{obs}) et de la température en fonction du temps qui sont présentés à la figure 5.7. Tout d'abord, la k_{obs} augmente très lentement durant les 50 premières heures et ensuite augmente beaucoup plus rapidement. Ceci s'explique par l'augmentation de la température du milieu qui fait varier k_{obs} selon la loi d'Arrhenius. La température quant

à elle, augmente dès le début de l'essai et cette augmentation reste plutôt stable tout au long de celui-ci. Par contre, la température, tout comme le k_{obs} , atteint un plateau maximal un peu avant 200 heures ; au moment où la concentration de peroxyde d'hydrogène s'épuise totalement.

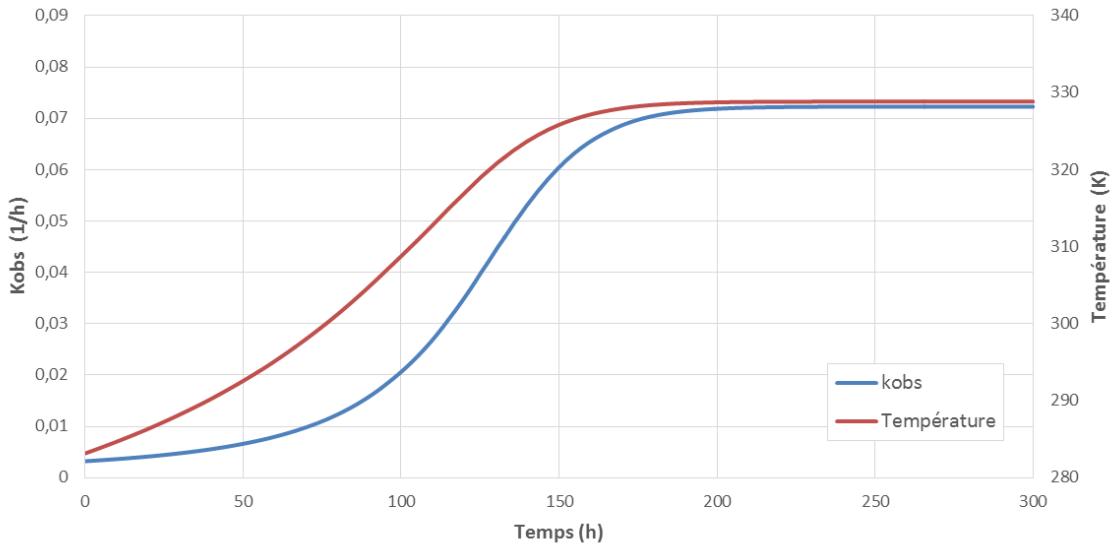


Figure 5.7 Comparaison des résultats numériques de la constante de dégradation du peroxyde d'hydrogène et de la température du milieu découlant de la dégradation du peroxyde d'hydrogène pour une $[H_2O_2]_{ini} = 2 \text{ mol/L}$.

5.2.3 Analyse des résultats

Les résultats obtenus avec les simulations à température variable décrivent la dégradation du peroxyde d'hydrogène à une concentration initiale de 2 mol/L seulement. À l'aide du modèle d'éléments finis, il est possible de réaliser divers essais numériques afin d'étudier les divers paramètres inclus dans ce modèle.

Tout d'abord, différentes concentrations initiales de peroxyde d'hydrogène ont été simulées et présentées à la figure 5.8. Les concentrations initiales élevées présentent une dégradation très efficace. Le tableau 5.3 énumère les temps de dégradation pour 50% du réactif à différentes concentrations initiales. Pour une concentration initiale de 9 mol/L , la dégradation de 50% du réactif se fait après seulement 21 heures tandis qu'avec une concentration initiale de 4 mol/L , il faut attendre plus de 51 heures avant la dégradation de 50% du réactif. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une concentration initiale trop faible ne permet pas un dégagement

de chaleur suffisant pour faire augmenter la constante de dégradation de façon significative. De plus, la différence de temps nécessaire à la dégradation totale du réactif est très faible pour des concentrations initiales de 9 mol/L et 8 mol/L tandis que cette différence devient très grande entre 3 mol/L et 2 mol/L . Ainsi, il n'est pas nécessaire d'utiliser une concentration initiale très grande, car ceci n'apportera pas de différences significatives. Il est tout de même préférable de ne pas utiliser des concentrations initiales trop faibles ($1\text{-}2 \text{ mol/L}$) car l'efficacité de la technique en sera réduite par la faible quantité d'oxydants présents dans l'aquifère (Cheng *et al.*, 2016b).

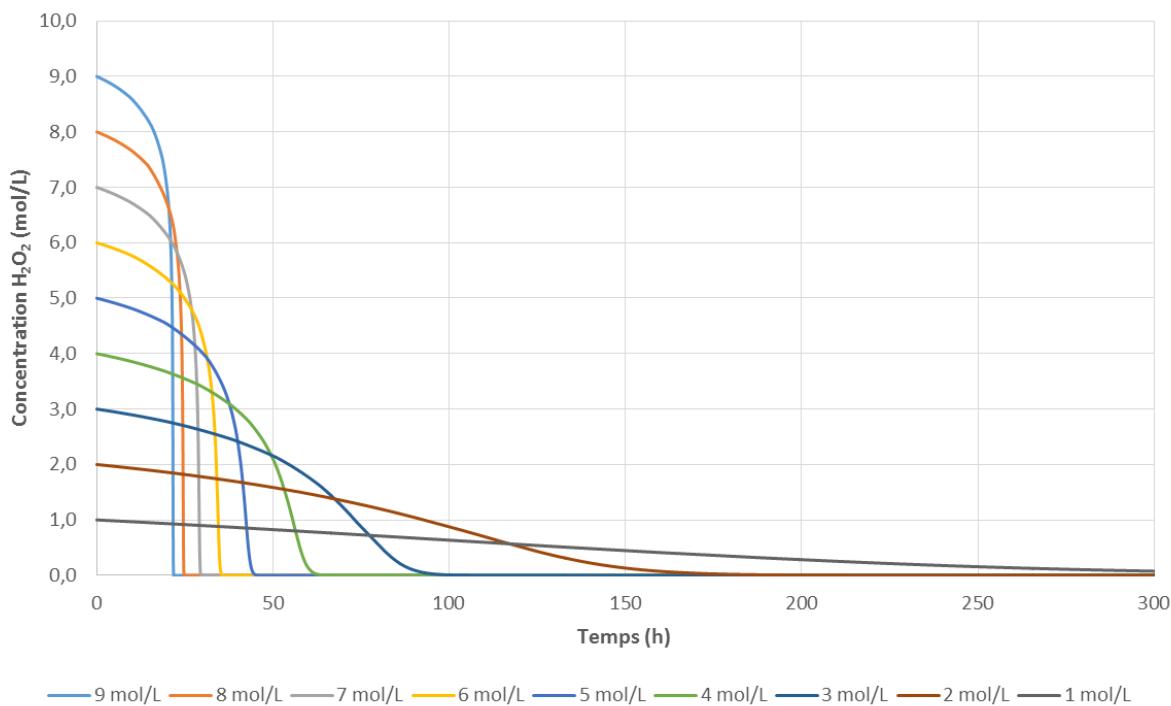


Figure 5.8 Dégradation du peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations initiales.

Le choix de la concentration initiale imposée au modèle lors des simulations a de l'influence sur la dégradation du réactif. Il est donc aussi pertinent d'observer son influence sur les paramètres étudiés tels que la constante de dégradation k_{obs} et la température du milieu. Les figures 5.9 et 5.10 présentent ces résultats. La constante de dégradation k_{obs} , tout comme la température du milieu, présente une augmentation presque instantanée avec une concentration initiale plus élevée. La différence de résultats entre une concentration initiale de 2 mol/L et de 6 mol/L est très grande. En effet, une concentration initiale plus élevée mènera à une augmentation de la température plus rapide et une température finale beaucoup plus grande. Par contre, cette température finale étant au-dessus de la température d'ébullition, il y aura

Tableau 5.3 Temps nécessaire à la dégradation de 50% de H_2O_2 en fonction de la concentration initiale.

Concentration initiale	Temps (h)
9 mol/L	21
8 mol/L	24
7 mol/L	28
6 mol/L	33
5 mol/L	40
4 mol/L	51
3 mol/L	65
2 mol/L	93
1 mol/L	135

seulement évaporation. De plus, cette simulation décrit un comportement des réactifs dans un système fermé où il n'y a aucune perte ou échange de chaleur.

Enfin, ces résultats permettent d'affirmer que plus la concentration initiale est élevée, plus la quantité de réactifs à dégrader est grande et ainsi une plus grande quantité de chaleur est émise suite à la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Lors de l'application de cette technique de réhabilitation, il sera donc pertinent de tenir compte de ce fait. Un des problèmes importants lors de l'application de l'OCIS avec le peroxyde d'hydrogène est la dégradation intense du réactif qui fait en sorte que le peroxyde d'hydrogène est trop souvent complètement dégradé avant d'avoir atteint les contaminants dans les sols. Ceci dit, il est alors intéressant de ne pas utiliser de concentration en H_2O_2 trop élevée lors de son application afin de ralentir la réaction. De plus, il est intéressant d'étudier le dégagement de chaleur découlant de la dégradation du peroxyde d'hydrogène puisque des températures plus élevées dans un aquifère permettraient de favoriser la biodégradation des contaminants qui ne sont pas directement oxydés par la technique d'OCIS. Ce modèle numérique affiche bel et bien des augmentations de température très élevées qui pourraient permettre de stimuler la biodégradation.

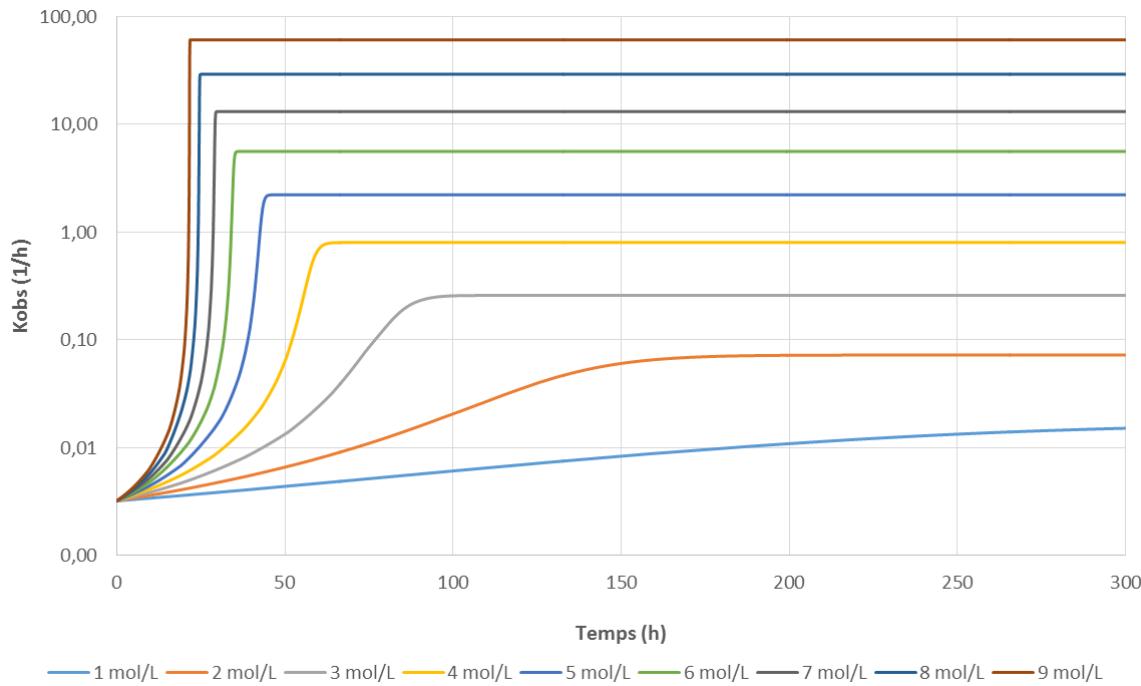


Figure 5.9 Évolution de la constante de dégradation k_{obs} à différentes concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène.

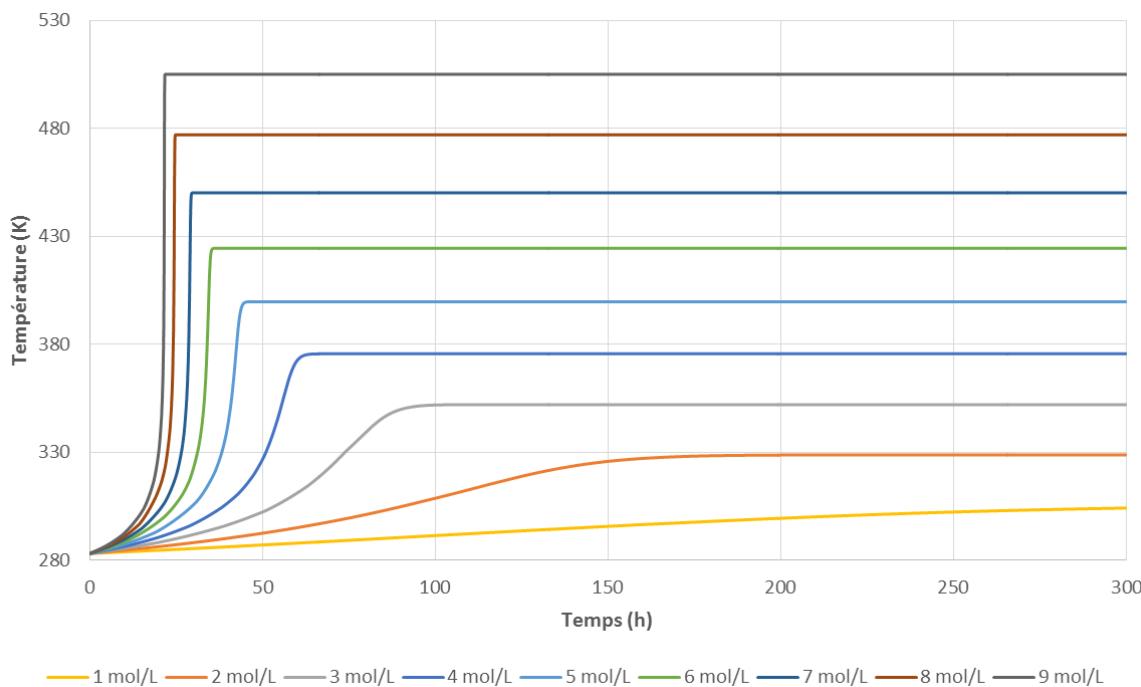


Figure 5.10 Évolution de la température du milieu à différentes concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène.

CHAPITRE 6 MODÈLE NUMÉRIQUE COUPLÉ EN AQUIFÈRE

La quantification du transfert de chaleur découlant de l'OCIS est aussi étudiée au sein d'un aquifère. Le développement du modèle numérique comprend donc de nouvelles notions théoriques. En effet, l'approche utilisée pour simuler le transfert de chaleur découlant de l'OCIS dans un aquifère tient compte des écoulements en milieux poreux, de la dégradation et du transport du peroxyde d'hydrogène ainsi que du transfert de chaleur découlant de la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Ce modèle permet donc de prévoir et de comprendre les comportements des réactifs et de la chaleur dans un aquifère simple.

6.1 Principes de modélisation numérique

Ce modèle numérique utilise la méthode des éléments finis dans le but de simuler diverses situations pouvant se produire sur le terrain lors d'une réhabilitation par OCIS. Les différents concepts tels que l'écoulement en milieu poreux, la dégradation et le transport des réactifs ainsi que le transfert de chaleur sont alors couplés à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics. Ces concepts sont couplés de telle façon que la solution de dégradation exothermique du peroxyde d'hydrogène est utilisée afin de déterminer le dégagement de chaleur dans l'aquifère. Ensuite, le modèle évalue le transport des réactifs dans l'aquifère en tenant compte de la dégradation du réactif en question, le peroxyde d'hydrogène. La variation de température de l'aquifère est donc liée à la variation de concentration de réactif lors du transport de celui-ci.

6.1.1 Géométrie et discréétisation spatiale

La simulation au sein d'un aquifère est faite à l'aide d'une géométrie axisymétrique 2D. Un puits d'injection est ajouté au centre de l'aquifère. Le puits a une profondeur de 4.5 m et un rayon de 5 cm. Sur les trois premiers mètres, en surface, un tube imperméable est ajouté au piézomètre avec une épaisseur de 0.0075 m. Ensuite, l'aquifère est modélisé comme étant constitué de sol imperméable et faisant 15 m de profondeur et de largeur. Au centre de celui-ci, une couche plus perméable de 10 cm d'épais est ajoutée afin de représenter une situation fréquemment observée sur le terrain, à savoir la présence d'une zone plus perméable au sein d'une matrice relativement peu perméable. Le tableau 6.1 résume les paramètres géométriques utilisés pour le développement du modèle numérique couplé en aquifère.

Les différents matériaux de l'aquifère nommés précédemment sont illustrés à la figure 6.1.

Tableau 6.1 Paramètres géométriques du modèle numérique

Paramètres	Symbol	Unités	Valeur
Rayon du puits d'injection	r_p	m	0.1
Longueur du puits d'injection	L_p	m	10
Rayon du tube imperméable	r_i	m	0.1075
Longueur du tube imperméable	L_i	m	5
Rayon de l'aquifère	r_a	m	15
Épaisseur de l'aquifère	L_a	m	15
Pronfondeur de la couche perméable	L_{pr}	m	7
Épaisseur de la couche perméable	E_{pr}	m	0.1

La zone beige illustrée à cette figure est définie comme étant un silt. Pour ces simulations, cette partie de l'aquifère est considérée et présentée comme étant la couche imperméable. La couche perméable est illustrée par la partie en vert et représente une couche de sable. Enfin, la section bleue représente le puits d'injection et la section blanche, son tube imperméable.

Le modèle numérique développé permet de simuler les phénomènes hydrogéologiques de cet aquifère à l'aide d'un total de 13 267 éléments finis triangulaires répartis dans les diverses structures de ce modèle, soit :

- 9 044 éléments pour le sol imperméable ;
- 235 éléments pour la couche perméable ;
- 3 988 éléments pour la structure entière du puits.

La figure 6.2 illustre le maillage utilisé afin de discréteriser la géométrie de l'aquifère et résoudre les équations du modèle, dont la température. Les paramètres sont calculés à chaque pas de temps de 60 secondes. Une analyse d'indépendance du maillage a été réalisée afin de choisir le maillage adéquat présentant les paramètres d'intérêts stables. De plus, ce maillage réduit les valeurs négatives de concentration obtenues sans ajouter au temps de résolution du modèle numérique. Les faibles valeurs de concentrations négatives observées sont localisées loin des secteurs d'intérêts et ne sont pas susceptibles d'influencer les interprétations faites.

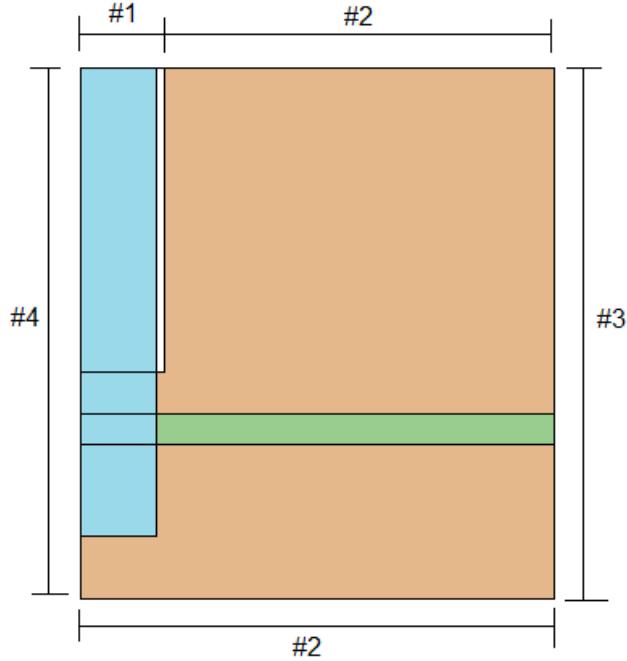


Figure 6.1 Conditions frontières et géométrie simplifiée pour le modèle numérique. Le puits d'injection est affiché en bleu, le tube imperméable en blanc, la couche de sable en vert et le silt en beige.

6.1.2 Écoulement en milieu poreux

Les écoulements au sein de l'aquifère sont gouvernés par l'équation de Darcy. Celle-ci est décrite par les équations 6.1 et 6.2 qui sont utilisées pour décrire un aquifère confiné et saturé.

$$\rho S \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (6.1)$$

et

$$\mathbf{u} = \frac{-K}{\mu} (\nabla p + \rho g \nabla D) \quad (6.2)$$

Dans les équations précédentes, ρ est la densité du fluide (kg/m^3), S est le coefficient d'émagasinement ($-$), \mathbf{u} est le vecteur de la vitesse de Darcy (m/s), g est l'accélération gravitationnelle (m/s^2), D est l'élévation verticale (m), K est la conductivité hydraulique (m/s), μ est la viscosité dynamique du fluide ($Pa \cdot s$) et p la pression (Pa).

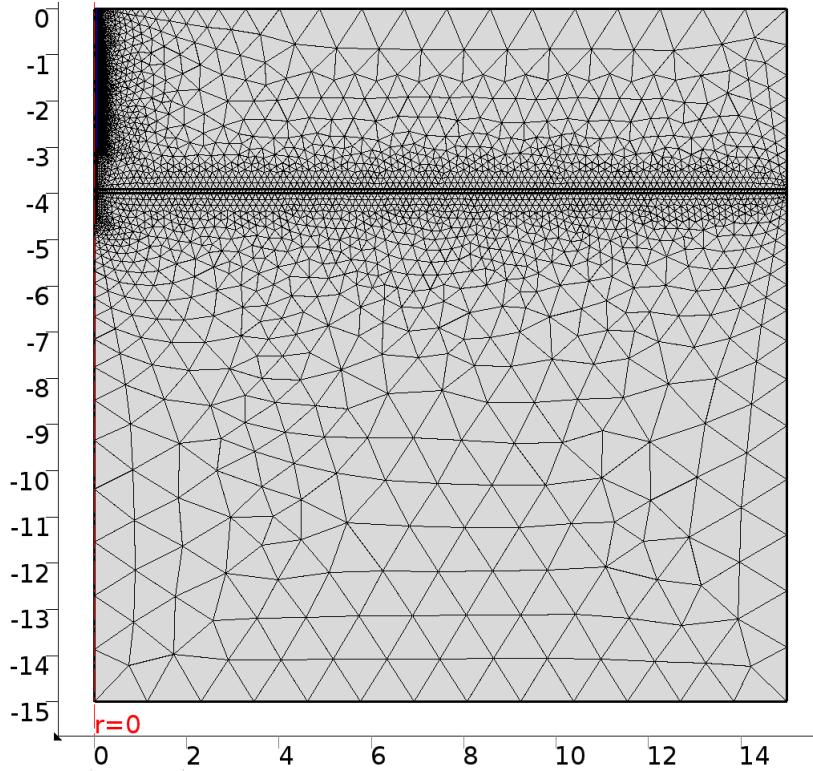


Figure 6.2 Maillage utilisé dans le modèle numérique

Les données utilisées dans le modèle d'écoulement des eaux souterraines sont présentées au tableau 6.2.

6.1.3 Transport réactif

Le transport du peroxyde d'hydrogène est modélisé à l'aide de l'équation 6.3. La solution de celle-ci permet de prédire le transport et la dégradation du réactif dans le milieu poreux en tenant compte des écoulements dans l'aquifère. Dans le modèle, les phénomènes de transport modélisés comprennent l'advection et la dispersion du peroxyde d'hydrogène, la sorption et la volatilisation de ce dernier ayant été négligées. L'équation de transport décrit la variation dans le temps de la concentration de soluté dissoute c (kg/m^3) et la masse de soluté adsorbé c_P (mg/kg).

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} - (D_L + D_e) \nabla^2 c + \mathbf{u} \cdot \nabla c = R \quad (6.3)$$

où θ est la fraction volumique de fluide (–), D_L est le coefficient de diffusion du peroxyde d'hydrogène dans l'eau (m^2/s), D_e est le tenseur de dispersivité du peroxyde d'hydrogène

Tableau 6.2 Propriétés hydrogéologiques du modèle numérique.

Paramètre	Symbol	Unités	Valeur
Conductivité hydraulique du silt	K_1	m/s	$1.0e - 7$
Conductivité hydraulique du sable	K_2	m/s	$1.0e - 3$
Conductivité hydraulique du puits	K_3	m/s	1.0
Dispersivité longitudinal dans le silt	α_{L1}	m	6.9
Dispersivité transversale dans le silt	α_{T1}	m	0.69
Dispersivité longitudinal dans le sable	α_{L2}	m	6.9
Dispersivité transversale dans le sable	α_{T2}	m	0.69
Dispersivité longitudinal dans le puits	α_{L3}	m	20
Dispersivité transversale dans le puits	α_{T3}	m	1
Porosité dans le silt	θ_1	—	0.40
Porosité dans le sable	θ_2	—	0.35
Porosité dans le puits	θ_3	—	1.0
Débit d'injection H_2O_2	Q_0	L/min	10

dans le milieu poreux (m^2/s), \mathbf{u} est le vecteur de la vitesse de Darcy et R est un terme source fonction de la température et de la concentration décrivant la dégradation du peroxyde d'hydrogène présent dans l'eau interstitielle. Les propriétés du transport de réactifs dans l'aquifère sont aussi présentées au tableau 6.2.

6.1.4 Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur dans le puits et dans l'aquifère se produit à l'aide des phénomènes tels que la conduction et la convection de la chaleur et tient compte des différentes conductivités thermiques des matériaux présents dans l'aquifère. La géométrie du modèle fait appel à différents types de sols, au puits d'injection ainsi qu'au tube imperméable et au fluide qui y circule. Afin de calculer le transfert de chaleur au travers de ces divers matériaux, l'équation 6.4 est utilisée.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (6.4)$$

Dans cette équation, ρC_p représente la capacité thermique volumétrique ($J/(K \cdot m^3)$), T la température (K) et k la conductivité thermique ($W/(m \cdot K)$) et Q une source de chaleur produite par la dégradation du peroxyde d'hydrogène (W/m^3). De plus, la vitesse de Darcy \mathbf{u}

permet d'intégrer une composante advective associée à l'écoulement de l'eau souterraine. Il est important de comprendre que le transfert de chaleur dans l'aquifère provient uniquement de la dégradation du peroxyde d'hydrogène. La source de cette chaleur est définie par l'équation 6.5.

$$Q = R_{H_2O_2} \cdot \Delta H \cdot \frac{1}{M} \quad (6.5)$$

où $R_{H_2O_2}$ est le taux de dégradation du peroxyde d'hydrogène ($kg/(m^3 \cdot s)$), ΔH est la chaleur de décomposition tirée de Marzzacco (1999) (J/mol) et M est la masse molaire du peroxyde d'hydrogène (kg/mol).

Enfin, toutes les propriétés thermiques utilisées afin de simuler le transfert de chaleur à l'intérieur de l'aquifère sont présentées au tableau 6.3. Ce modèle permet donc de tenir compte de la propriété exothermique de la réaction de dégradation du peroxyde d'hydrogène en plus de rendre possible le suivi du transfert de chaleur découlant de cette réaction.

Tableau 6.3 Propriétés thermiques du modèle numérique.

Paramètre	Symbol	Unités	Valeur
Conductivité thermique du fluide	K	$W/(m \cdot K)$	0.55
Conductivité thermique du solide (silt)	K_1	$W/(m \cdot K)$	3
Conductivité thermique du solide (sable)	K_2	$W/(m \cdot K)$	3
Conductivité thermique du solide (puits)	K_3	$W/(m \cdot K)$	0.55
Capacité calorifique à pression constante	C_P	$J/(kg \cdot K)$	4200
Capacité thermique de l'aquifère	C_P	$J/(kg \cdot K)$	900
Masse molaire du peroxyde d'hydrogène	M	(kg/mol)	0.034
Masse volumique de l'aquifère	ρ	(kg/m^3)	2500
Chaleur de décomposition	ΔH	(J/mol)	95000

6.1.5 Conditions frontières et solution initiale

Les conditions frontières appliquées dans le modèle numérique permettent de définir les écoulements en milieux poreux, le transport de réactif ainsi que le transfert de chaleur. Les conditions frontières sont décrites pour chaque frontière (#1, #2, #3 et #4) présentée à la figure 6.1.

Tout d'abord, à l'entrée du puits d'injection (voir la frontière #1 sur la figure 6.1), une vitesse d'entrée est imposée pour contraindre l'écoulement sur cette frontière et simuler l'injection du peroxyde d'hydrogène. Un débit d'injection de 10 L/min est imposé à partir de 3 minutes de simulation et jusqu'à environ 30 minutes (plus précisément 200s et 2000s). Ensuite, une injection d'eau exempte de peroxyde d'hydrogène est imposée au même débit entre 30 minutes et environ 2 heures (2000s et 7600s) après le début de la simulation. Pour le transport de réactif, une concentration de peroxyde d'hydrogène non nulle est imposée uniquement pendant le temps d'injection. Le long de la frontière #1, le modèle de transfert de chaleur suppose une frontière d'isolation thermique à l'entrée du puits et du tube imperméable.

Les frontières supérieures et inférieures de l'aquifère sont identifiées sur la figure 6.1 avec le signe #2. Ces frontières sont considérées comme imperméables pour le modèle d'écoulement. Pour le transport de réactif, un flux nul est également imposé le long de ces frontières. Une frontière ouverte décrit le transfert de chaleur pour cette frontière. Il est important de ne pas oublier que le sommet du tube imperméable n'est pas compris dans cette frontière pour le module de transfert de chaleur.

La condition hydraulique imposée à l'extrémité droite de la figure 6.1 (#3) consiste en une charge hydraulique constante de 16 mètres d'élévation, soit une frontière de Dirichlet. Pour le transport de réactif, cette frontière consiste en une frontière ouverte permettant un transport du soluté avec écoulement sortant. Une frontière ouverte est également utilisée sur cette frontière pour le transfert de chaleur.

Finalement, le côté gauche du modèle (frontière #4) correspond à une distance radiale nulle et est modélisé à l'aide d'une symétrie axiale.

Les solutions initiales associées à l'écoulement en milieu poreux, au transport de réactif ainsi qu'au transfert de chaleur ont été sélectionnées afin de montrer une cohérence avec les conditions aux frontières. Ainsi, une charge hydraulique initiale de 16 mètres est ainsi imposée dans le puits et l'aquifère. Une concentration initiale de 0 kg/m^3 de peroxyde d'hydrogène est utilisée comme solution initiale au transport de réactif alors qu'une température initiale de 10.0°C est imposée partout sur le domaine de façon homogène pour la solution du modèle de transfert de chaleur. La source de la chaleur provient ensuite de la variation de concentration en H_2O_2 découlant de la dégradation du peroxyde d'hydrogène.

6.2 Modèle en aquifère simplifié

6.2.1 Résultats et interprétations

Les simulations effectuées à partir du modèle numérique couplé permettent d'observer le transport du peroxyde d'hydrogène dans un aquifère constitué d'une couche perméable. Les résultats décrits dans cette section sont obtenus à l'aide des simulations faites avec le modèle d'éléments finis où l'injection d'une concentration de 5 mol/L de H_2O_2 est simulée. Tel qu'indiqué précédemment, l'injection se fait sur 30 minutes à un débit de 10 L/min. Une concentration de 5 mol/L équivalant à 170 (kg/m³) correspond à une concentration de H_2O_2 15%. Cette concentration est choisie puisque Cheng *et al.* (2016a) considèrent celle-ci comme étant la concentration permettant d'obtenir une meilleure efficacité tout en diminuant la quantité de réactif (voir figure 2.1). De plus, une injection d'eau exempte de peroxyde d'hydrogène est faite suite à l'injection de H_2O_2 afin de mimer une opération réelle d'injection. Les injections sont faites sur deux heures aux temps suivants :

Tableau 6.4 Temps précis d'injection simulées.

Produit injecté	Début	Fin
H_2O_2	200s	2000s
Eau	2000s	7600s

De plus, diverses sondes ont été ajoutées au modèle afin d'extraire de l'information à différents points précis dans l'aquifère. Premièrement, une série de sondes a été placée au milieu de la couche perméable de sable à tous les mètres à partir du puits d'injection. Celles-ci sont situées à une profondeur de 3.95 mètres dans l'aquifère. Ensuite, une deuxième série de sondes est placée aux mêmes distances radiales, mais dans la matrice de silt à 25 cm au-dessus de la première série de sondes. Celles-ci sont placées à une profondeur de 3.7 mètres. Cette simulation permet donc d'observer les concentrations en H_2O_2 dans tout l'aquifère ainsi que la température en tout point sur 160 heures.

Ce modèle numérique permet d'établir des figures en 2D représentant la concentration en H_2O_2 ainsi que la température partout dans l'aquifère à chaque pas de temps. Des temps spécifiques sont présentés dans cette section. En effet, les résultats suivants présentent l'étude des concentrations et des températures durant l'injection de H_2O_2 , durant l'injection d'eau et à la fin de la simulation, soit après 160 heures.

Tout d'abord, la figure 6.3 présente les concentrations de H_2O_2 ainsi que les températures observées dans l'aquifère durant l'injection de H_2O_2 . La concentration maximale de 170 kg/m^3 , équivalente à 5 mol/L , est observée à l'entrée du puits. Dans la zone crépinée, les concentrations sont cependant plus faibles, ce qui témoigne d'une dilution et d'une dégradation du peroxyde d'hydrogène durant l'injection. Après 30 minutes d'injection (1800s), le réactif a pénétré dans l'aquifère via la zone perméable et s'est déjà rendu jusqu'à environ 2-3 mètres du puits. Par contre, la concentration de H_2O_2 est plutôt faible. Le modèle numérique permet donc l'observation de la variation de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans l'aquifère sans toutefois pouvoir confirmer s'il s'agit bien du phénomène de dispersion ou de dégradation qui explique cela. Une analyse plus détaillée est présentée à la section suivante.

La deuxième partie de cette figure présente la température dans l'aquifère. Les températures maximales sont observées au fond du puits durant l'injection de H_2O_2 . Ceci pourrait expliquer les dégagements intenses de chaleur observés en pratique. Toujours à la figure 6.3, une faible variation de la température est illustrée jusqu'à une distance de 2-3 mètres du puits aux endroits où le peroxyde est présent. Donc après déjà 30 minutes, le dégagement de chaleur découlant de l'OCIS se fait sentir dans l'aquifère à l'extérieur du puits d'injection.

Les concentrations et températures sont aussi étudiées durant l'injection d'eau qui suit l'injection de H_2O_2 . L'injection d'eau est modélisée afin de régler un des problèmes liés à l'application du PHC. En effet, le transport du peroxyde d'hydrogène est problématique puisque ce réactif se dégrade généralement avant d'atteindre le contaminant ciblé. Ainsi, en pratique l'injection d'eau est réalisée afin de pousser la solution de peroxyde d'hydrogène dans l'aquifère où le contaminant est présent. À la figure 6.4, il est possible d'observer que l'injection d'eau force bel et bien le réactif à se disperser dans l'aquifère. Des concentrations plus élevées en H_2O_2 sont alors observées jusqu'à une distance de 5 mètres et même jusque dans la couche de silt. Il y a aussi une certaine augmentation de température à l'extérieur du puits et de la couche perméable. Sans surprise, la couche perméable crée un chemin préférentiel qui permet d'acheminer le réactif plus loin dans l'aquifère. Le transport permet cependant d'amener le réactif jusque dans les épontes de la zone perméable.

La simulation présentée est faite sur 160 heures et les résultats de concentration et de température après cette période sont illustrés à la figure 6.5. Cette figure affiche une légère concentration de peroxyde d'hydrogène jusqu'à un maximum de 5 m de distance du puits

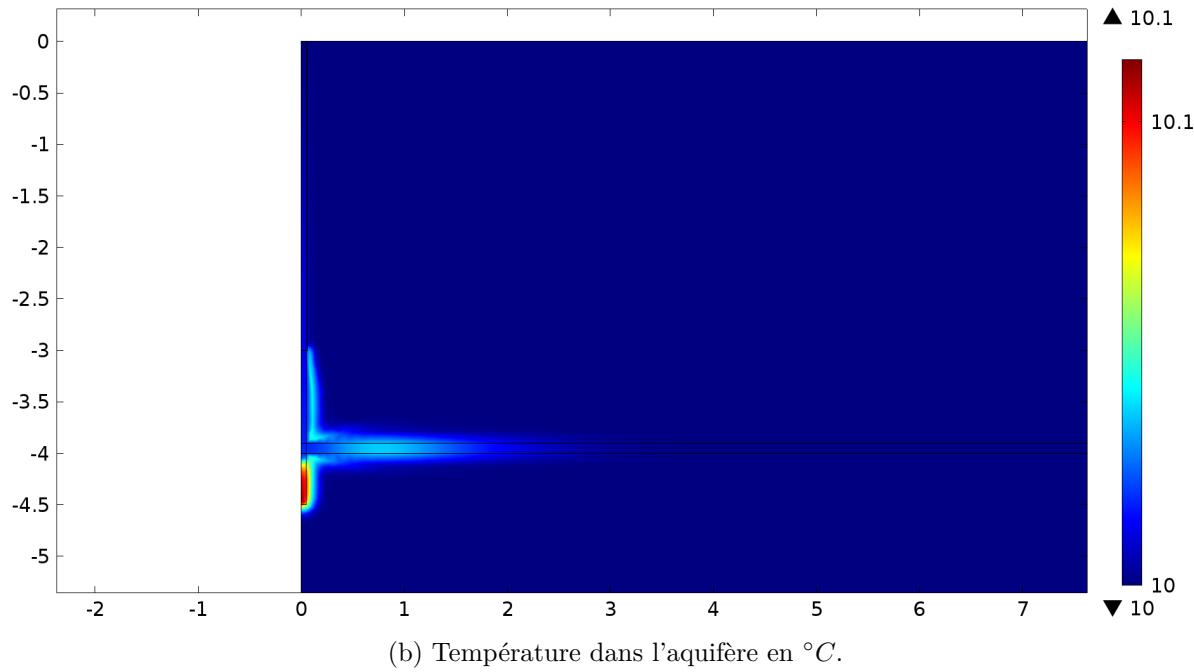
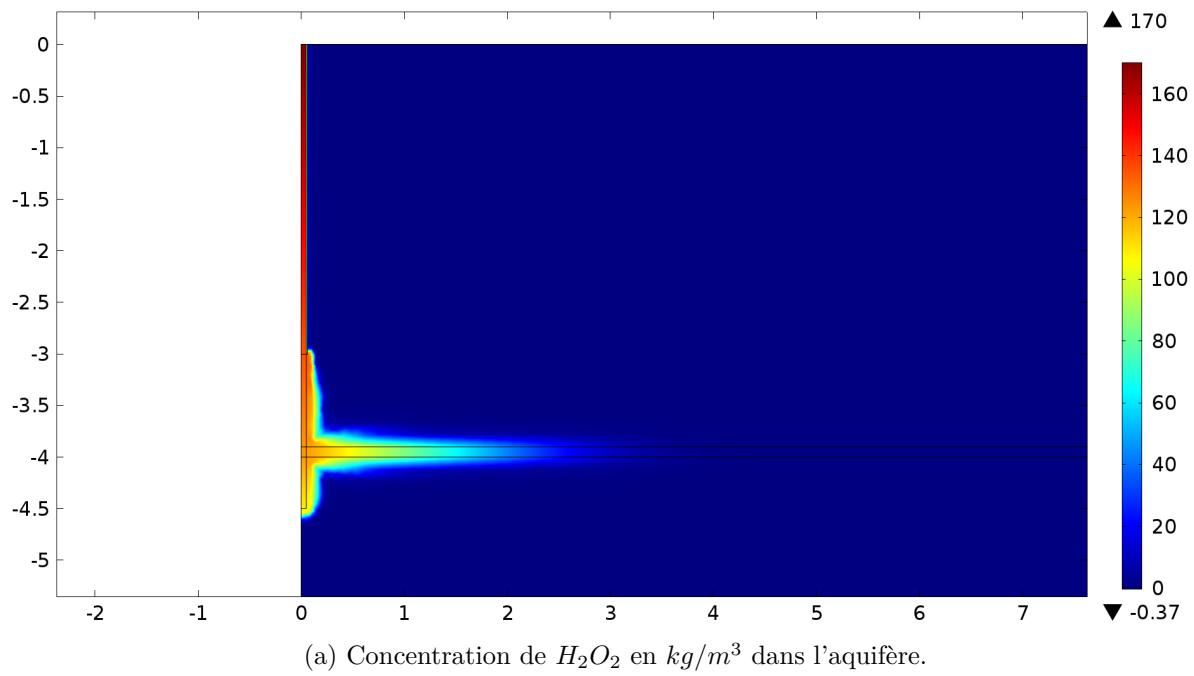


Figure 6.3 Concentration en H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère à la fin de l'injection de H_2O_2 , soit après 30 minutes de simulation.

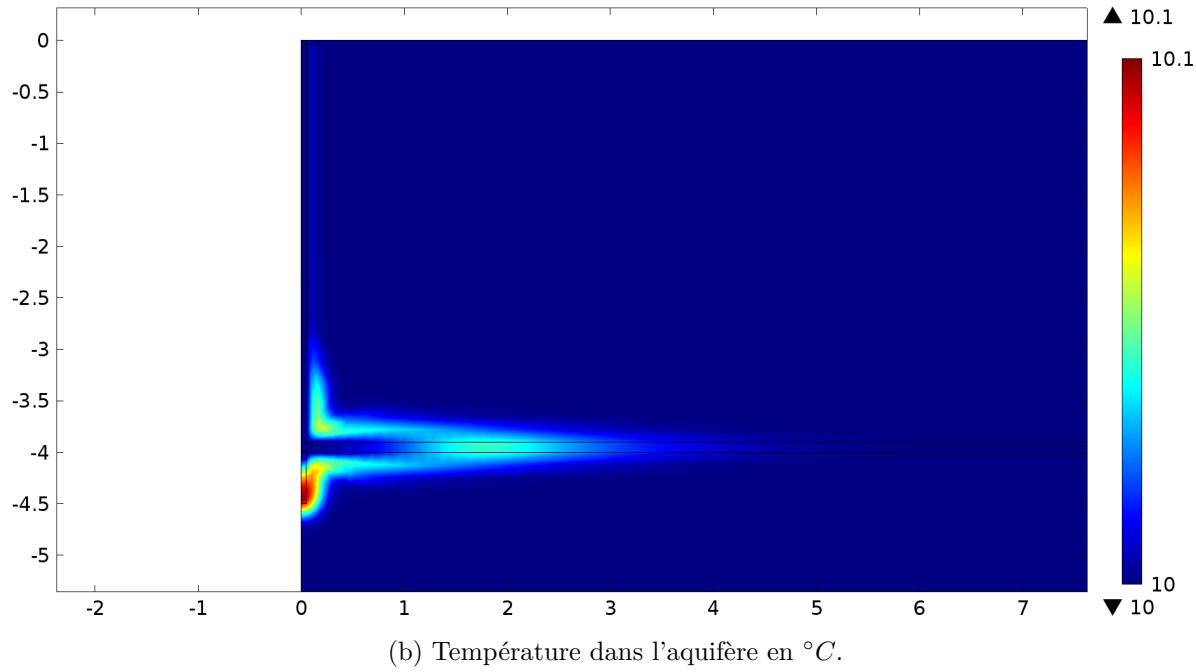
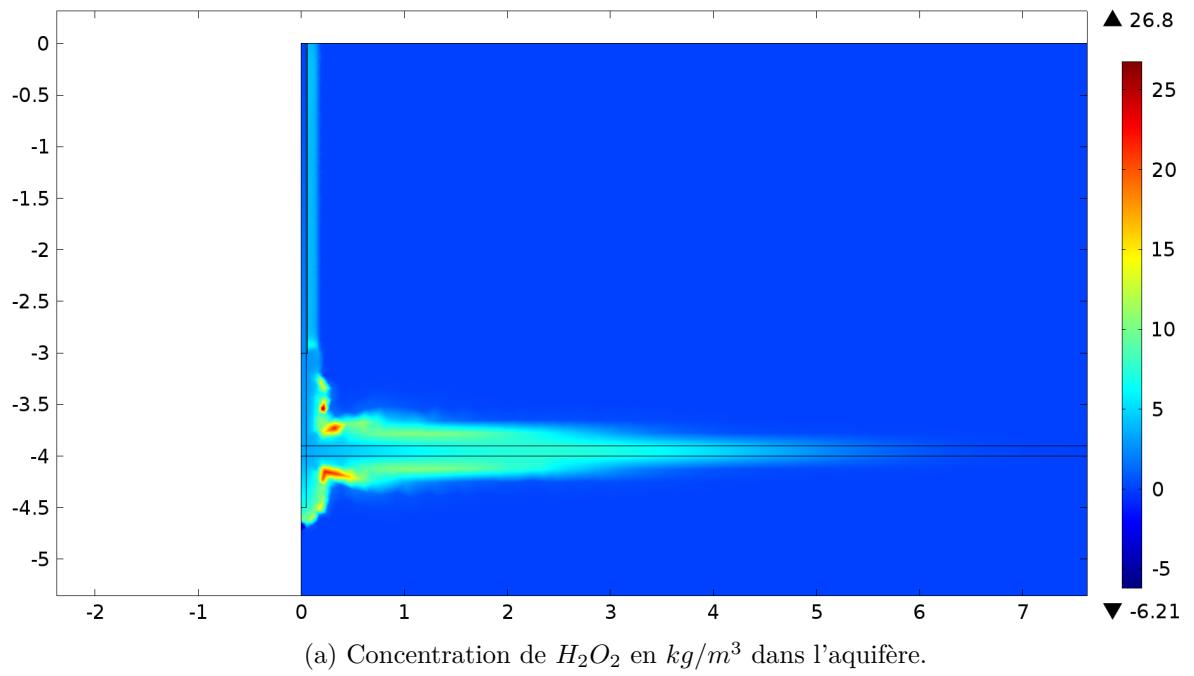


Figure 6.4 Concentration en H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère à la fin de l'injection d'eau, après environ 2 heures de simulation (temps précis de 7500 secondes).

d'injection dans la couche perméable. Il y a donc un certain transport du réactif sur au moins 5 m avant la dégradation complète de celui-ci. Par contre, après 160 heures, l'essentiel du réactif s'est déjà dégradé et les concentrations sont faibles, voire presque nulles. Comme le peroxyde d'hydrogène est presque entièrement dégradé, ceci signifie qu'une grande quantité de chaleur fut générée lors de cette dégradation. À la figure b), les températures plus élevées sont surtout observées à la jonction de la couche perméable et du puits d'injection. L'augmentation maximale observée à ce temps est de $0.5^{\circ}C$. Cette hausse maximale de température se fait sentir jusqu'à environ 1 mètre de distance du puits.

6.2.2 Analyse des résultats

Les concentrations de peroxyde d'hydrogène observées dans l'aquifère permettent diverses analyses. D'abord, la figure 6.6 illustre la dégradation du peroxyde d'hydrogène dans le temps dans la couche perméable via des sondes ponctuelles installées dans le modèle. À une distance de 1 m, la concentration maximale de 86.68 kg/m^3 (environ 50% de la concentration initiale) est observée à 1980 secondes. Ce temps correspond à la fin de l'injection de H_2O_2 , soit un peu après 30 minutes. À 5 m, la concentration maximale de 2.63 kg/m^3 (environ 1.5% de la concentration initiale) est observée à 8220 secondes. À ce moment précis, les injections de H_2O_2 et d'eau sont terminées et un peu plus de 2 heures sont passées. Il y a donc un apport de peroxyde d'hydrogène jusqu'à cette sonde (à 5m) après les injections.

Puis, la figure 6.7 permet de comparer les concentrations maximales observées à différents points dans les couches perméable et imperméable. Dans la couche perméable (ligne bleue), la variation de concentration est très élevée le long du profil. Plus la distance au puits est grande, moins la concentration maximale est grande. Il semble que le peroxyde d'hydrogène se dégrade trop vite et ne peut se rendre très loin dans l'aquifère, ce qui est fréquemment observé en pratique. La distance limite semble être d'environ 4 à 5 mètres. Il est possible de comparer ces concentrations maximales avec celles dans la couche imperméable (ligne orange). Bien que le peroxyde d'hydrogène se rende jusqu'à 4-5 mètres dans la couche perméable, les concentrations maximales sont moindres dans le reste de l'aquifère (constitué de silt) du fait de la moins grande perméabilité de ce dernier.

Lors de l'étude de la concentration de peroxyde d'hydrogène dans l'aquifère, il est difficile d'affirmer quel phénomène explique les variations de concentration observées à la figure 6.6. La diffusion, la dispersion et la dégradation sont les trois principes pouvant expliquer ces variations. Les injections de H_2O_2 et d'eau force la dispersion du réactif dans l'aquifère.

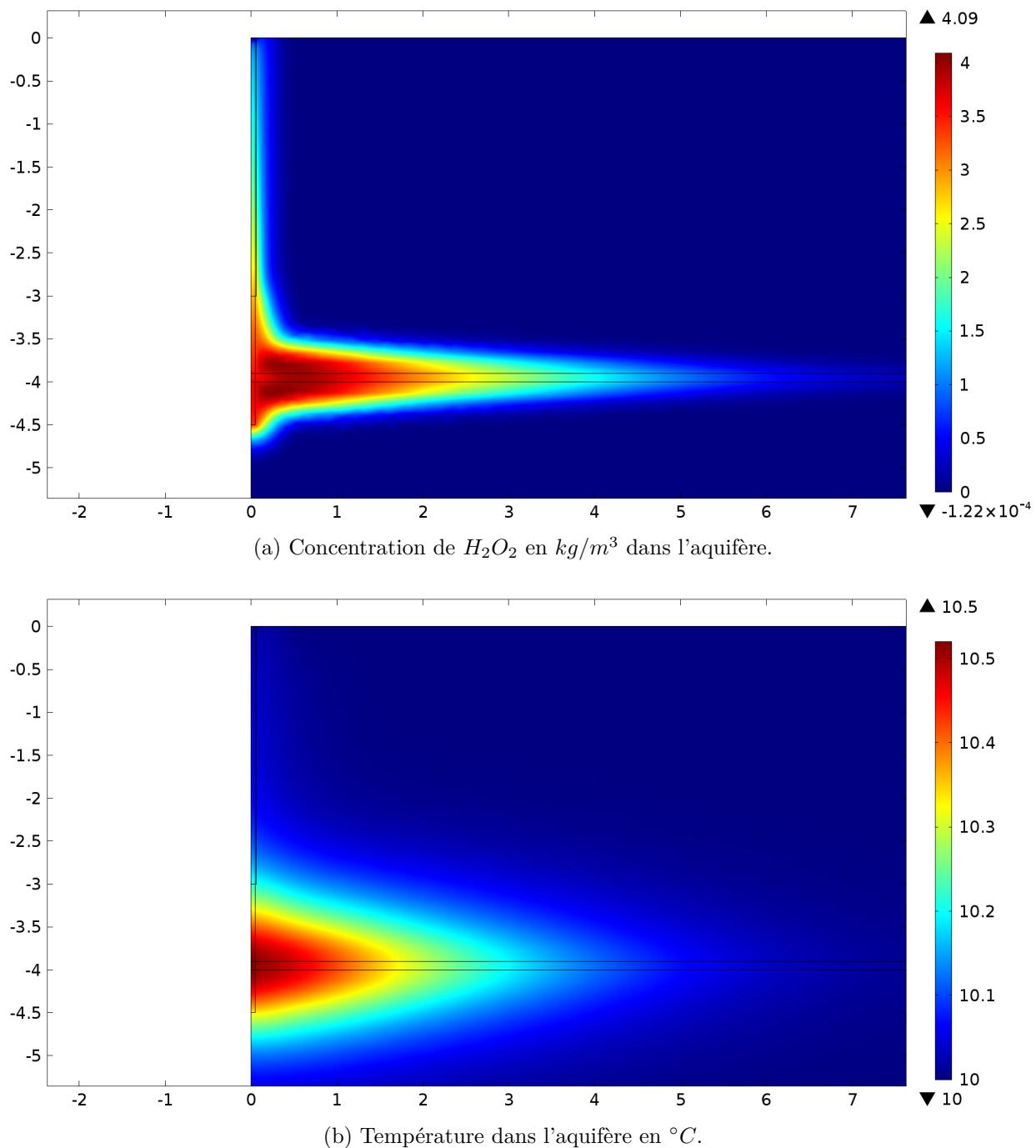


Figure 6.5 Concentration en H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère après 160 heures.

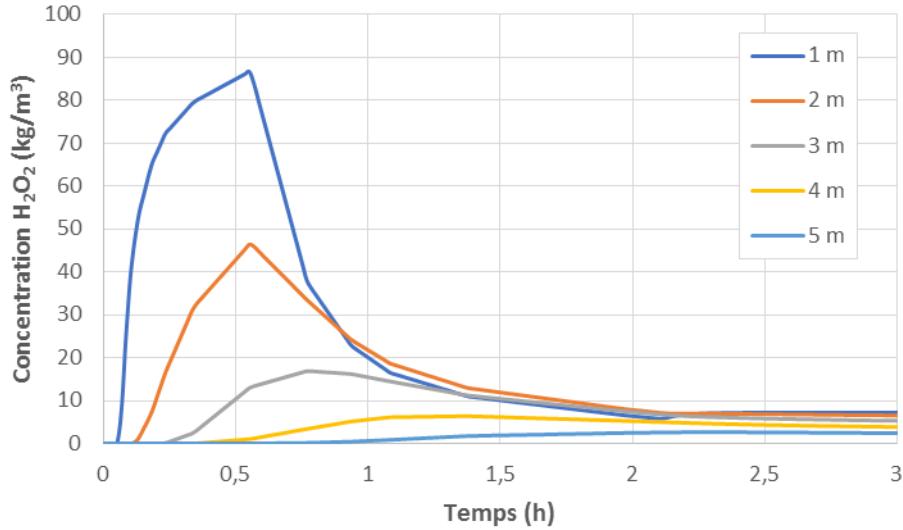


Figure 6.6 Variation de concentration de peroxyde d'hydrogène à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable de l'aquifère.

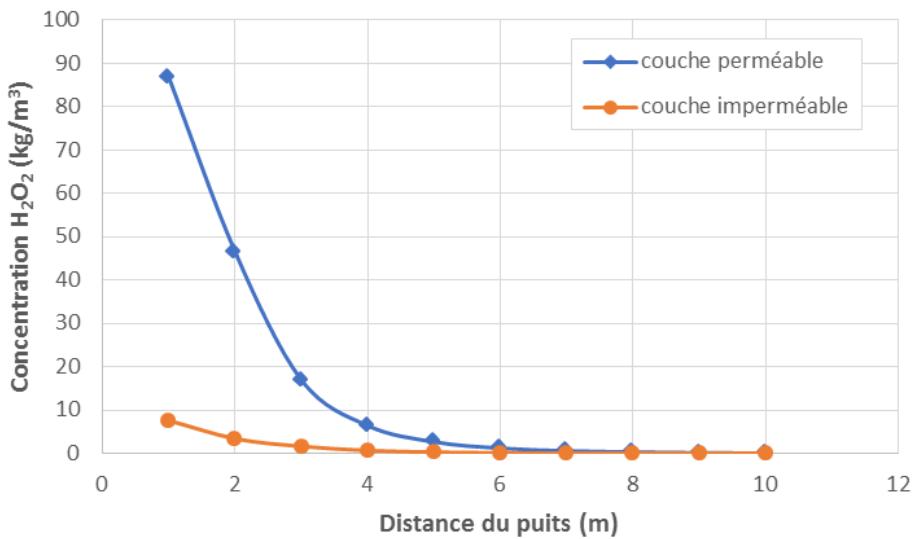


Figure 6.7 Concentrations maximales obtenues à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable et imperméable.

Ainsi, après un peu plus de 2 heures (7600s) les injections sont terminées et ce sont surtout les phénomènes de diffusion et de dégradation qui sont présents. Toutefois, la diffusion du peroxyde d'hydrogène dans l'eau étant très faible, c'est surtout la dégradation qui est observée. À la figure 6.6, il est possible d'observer une concentration faible et constante après un peu plus de 2 heures (7600s). La dégradation est donc rendue plutôt faible à ce moment de

la simulation. Par contre, durant les injections, il est difficile de quantifier précisément quel principe influence la variation de concentration.

Il est alors possible d'étudier le taux de dégradation ($R_{H_2O_2}$) dans le temps à différents endroits dans l'aquifère à partir du modèle numérique couplé en aquifère. La figure 6.8 affiche le taux de dégradation en fonction du temps à la sortie du tube imperméable et à la jonction du puits et de la couche perméable. La courbe en bleue représente le $R_{H_2O_2}$ maximal observé dans l'aquifère indépendamment de l'emplacement. Pour chacune des courbes, il est possible d'observer un $R_{H_2O_2}$ élevé pendant l'injection de H_2O_2 (de 3 à 33 minutes) et ensuite une diminution lors de l'injection d'eau exempte de peroxyde d'hydrogène. En effet, une diminution rapide du taux de dégradation est observée à 33 minutes dans le puits et dans la couche perméable. Ceci est dû à la dispersion du réactif découlant de l'injection d'eau. Alors, la dégradation n'est plus le principe responsable de la diminution de concentration de H_2O_2 observée. L'injection d'eau transporte donc la masse de H_2O_2 plus loin dans l'aquifère diminuant ainsi la concentration observée aux divers endroits étudiés. Le réactif s'est alors déplacé jusqu'en périphérie de la couche perméable comme on peut l'observer à la figure 6.4. Finalement, la courbe bleue montre un taux de dégradation beaucoup plus grand que celui observé dans la couche de sol perméable. Il est alors probable que la dégradation maximale en début de simulation se produise au fond du puits puisqu'aux figures 6.3 et 6.4 on peut y voir de grandes augmentations de température. À cause du facteur exothermique de la dégradation du H_2O_2 , l'augmentation de température est due à une grande masse de H_2O_2 dégradé. Ainsi, l'endroit où se produit l'augmentation de chaleur est aussi celui où se produit une grande dégradation de H_2O_2 .

La forte dégradation du peroxyde d'hydrogène limite son transport jusqu'aux endroits ciblés et est le point faible de cette technique de réhabilitation. Malgré la faiblesse du transport de réactif, il est toutefois possible d'observer un transfert de chaleur significatif dans l'aquifère aux endroits où le peroxyde d'hydrogène s'est dégradé. Si une augmentation de chaleur suffisante était possible dans les couches imperméables, il serait alors possible de favoriser la biodégradation des contaminants aux endroits n'ayant pas été stérilisés par l'OCIS. Les figures suivantes étudient donc le transfert de chaleur aux mêmes endroits que les concentrations ont été étudiées.

Tous les points étudiés et présentés à la figure 6.9 présentent une augmentation de température continue dans la couche perméable. Même après 160 heures simulées, la température

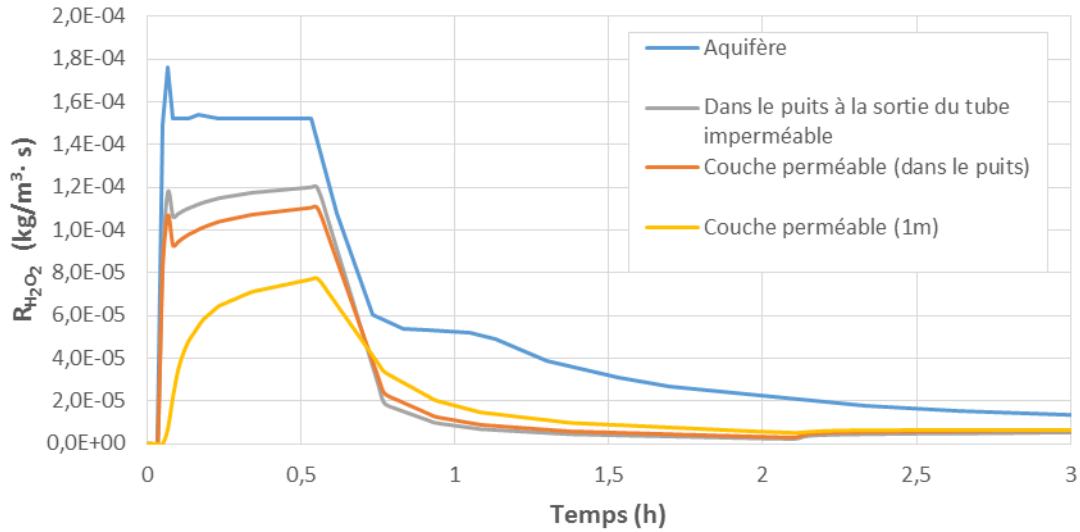


Figure 6.8 Taux de dégradation du peroxyde d'hydrogène ($R_{H_2O_2}$) en $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ en fonction du temps.

continue d'augmenter puisqu'une certaine masse de peroxyde d'hydrogène est toujours présente et continue de se dégrader. Par contre, la distance au puits ne peut pas être négligée. En effet, à 1 mètre du puits, une température maximale de 10.42°C est observée tandis qu'à 3 mètres, seulement 50% de l'augmentation est observée, soit une température maximale de 10.19°C . Ces augmentations de température sont faibles compte tenu de la masse de peroxyde injectée et des observations faites en pratique. Sur le terrain, il arrive fréquemment d'observer des dégagements de chaleurs intenses pouvant faire fondre les puits de PVC et dégager de la vapeur.

Enfin, l'étude de la température permet tout de même d'identifier un certain potentiel. En effet, malgré les faibles distances parcourues par le peroxyde d'hydrogène, l'augmentation de température peut se faire sentir sur une bien plus grande distance et même dans la couche imperméable du fait de la diffusion de chaleur dans le silt. La figure 6.10 affiche une très faible différence de températures maximales entre la couche perméable et imperméable. Ainsi, une augmentation de température est observée sur plus de 5 à 6 mètres parallèlement à la couche perméable et sur plus de 0.2 mètre verticalement.

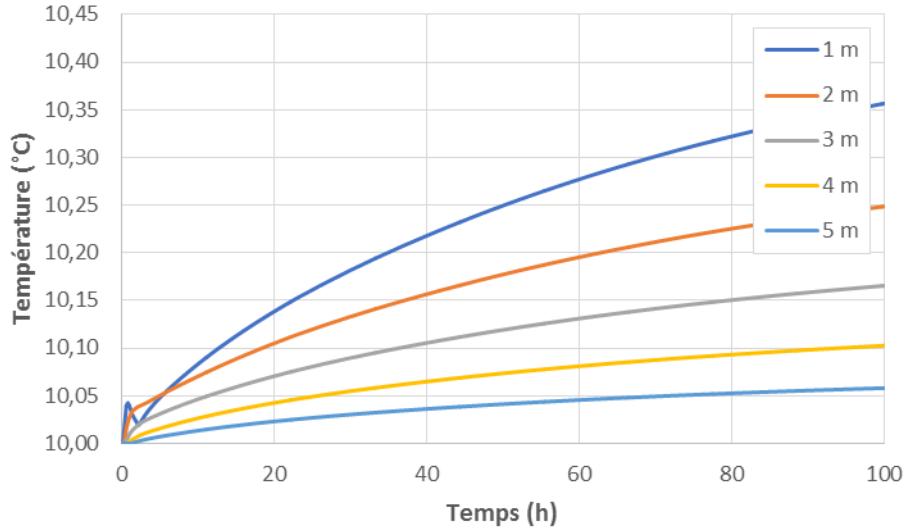


Figure 6.9 Variation de température observée à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable de l'aquifère.

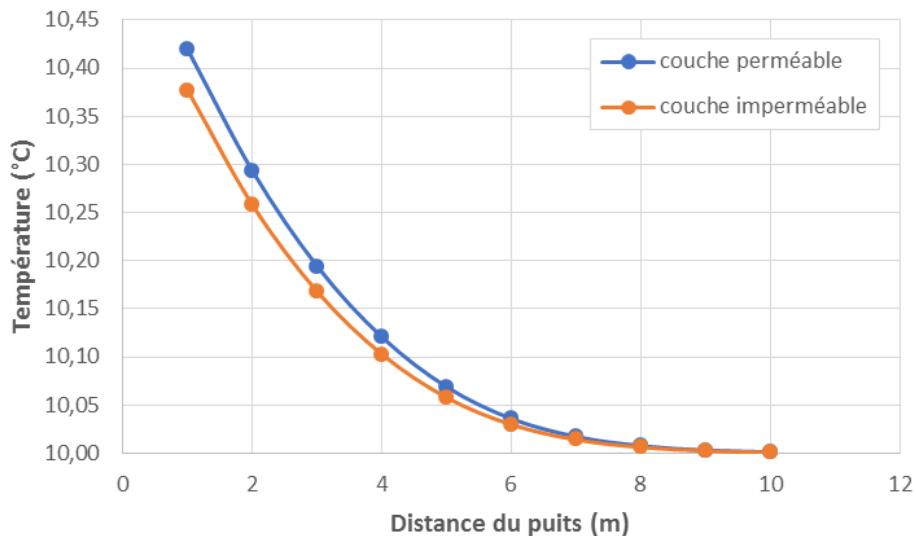


Figure 6.10 Températures maximales obtenues à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable et imperméable.

6.3 Modèle en aquifère avec une dégradation accélérée

Les résultats des simulations présentés à la section précédente représentent la dégradation du peroxyde d'hydrogène dans un environnement sans matière organique, sans un éventuel catalyseur comme le fer présent dans les sols et sans aucun contaminant. Les constantes de

dégradation utilisées dans ce modèle sont basées sur les essais en laboratoire effectués dans le cadre de ce projet. Les essais en laboratoire ont été faits avec une eau souterraine contenant naturellement un peu de fer, mais aucun contaminant, ce qui n'est pas représentatif d'une opération réelle. De plus, le peroxyde d'hydrogène réagit fortement avec le fer, le magnésium et autres produits contenu dans les sols. Afin d'étudier quels pourraient être les taux de dégradation et les augmentations de température dans des conditions de terrain plus réalistes, les constantes de réactions expérimentales ont été multipliées par un facteur de 10, 50 et 100. Le facteur multiplicatif de 50 est choisi puisqu'il implique des augmentations de température très semblables à celles observées en pratique. Ainsi, la dégradation du peroxyde d'hydrogène et le dégagement de chaleur simulé se font 50 fois plus rapidement dans ces simulations. Pour le reste, le modèle est exactement le même qu'à la section précédente.

La figure 6.11 introduit les résultats de concentration de H_2O_2 et de température après 30 minutes, soit 1800 secondes. En termes de concentration de peroxyde d'hydrogène, aucune différence n'est visuellement observée après le début de l'injection. Toutefois, la température est déjà beaucoup plus grande dans cette simulation. En effet, après 30 minutes, une température maximale de $17.8^\circ C$ est déjà observée, bien qu'elle soit située au fond du puits. Cette variation de température, supérieure à celle observée avec le modèle précédent, implique donc une dégradation du peroxyde d'hydrogène plus rapide et une plus grande masse de H_2O_2 dégradée.

La figure 6.12 affiche les résultats de concentration et température dans l'aquifère après un peu plus de 2 heures, soit vers la fin de l'injection d'eau. Les concentrations sont déjà plus faibles que celles observées avec la simulation simplifiée. En effet, la concentration maximale observée est de 17.6 kg/m^3 tandis qu'avec la simulation simplifiée, elle était de 26.8 kg/m^3 . D'autre part, la variation de température est aussi plus élevée. À ce temps, une température maximale de $15.9^\circ C$ est observée. Il est important de noter que l'ajout d'eau refroidit un peu la température du milieu puisque l'eau injectée est aussi à $10^\circ C$.

Enfin, puisque la dégradation est beaucoup plus rapide, la concentration observée dans l'aquifère baisse assez rapidement. La figure 6.13 présente les résultats de concentration et température après seulement 10 heures. La concentration est déjà presque nulle dans tout l'aquifère, moins de 1% de la concentration initiale injectée est présente. Ainsi, avec un facteur multiplicatif de 50, le peroxyde d'hydrogène se dégrade entièrement bien avant 160 heures d'essais. En plus, une température maximale de $14.0^\circ C$ est toujours observée à la jonction du puits

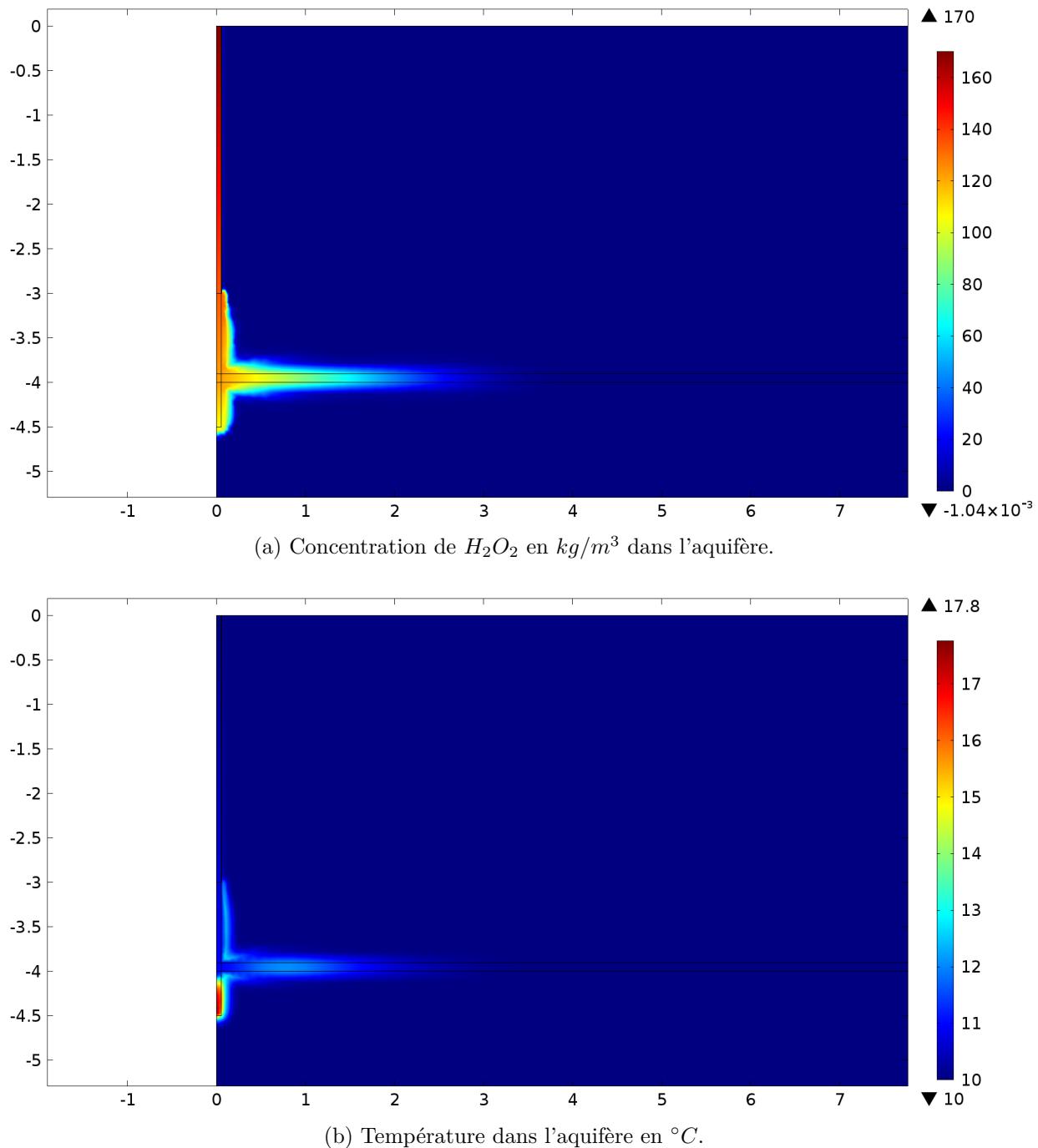


Figure 6.11 Concentration en H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère vers la fin de l'injection de H_2O_2 (30 minutes).

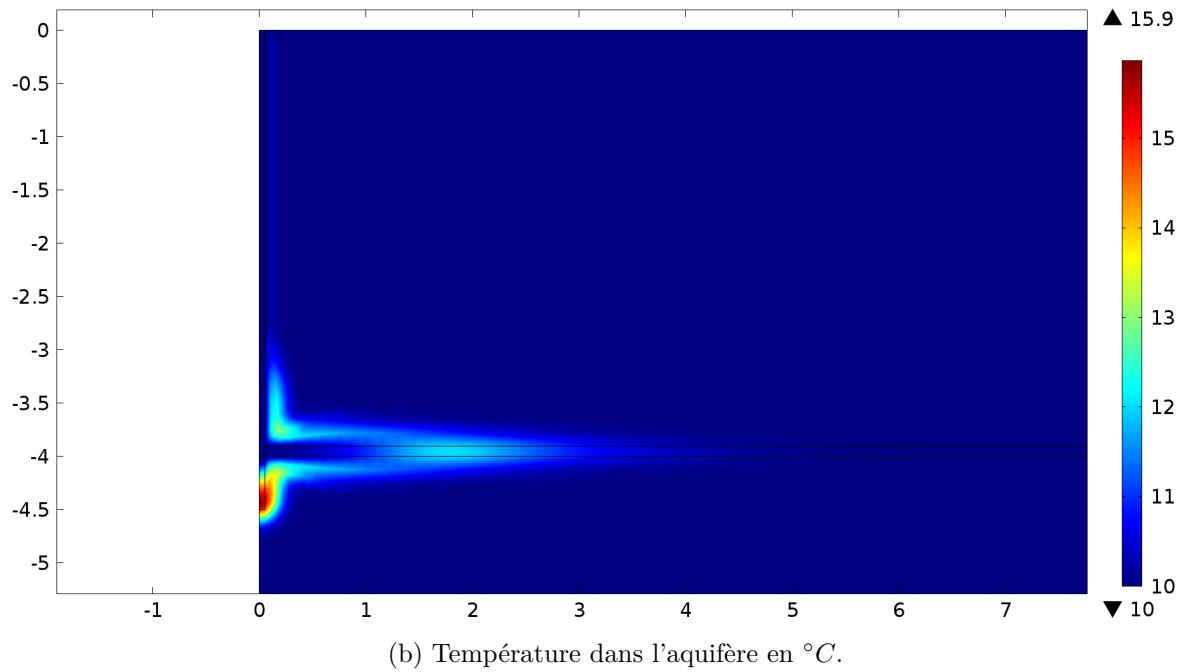
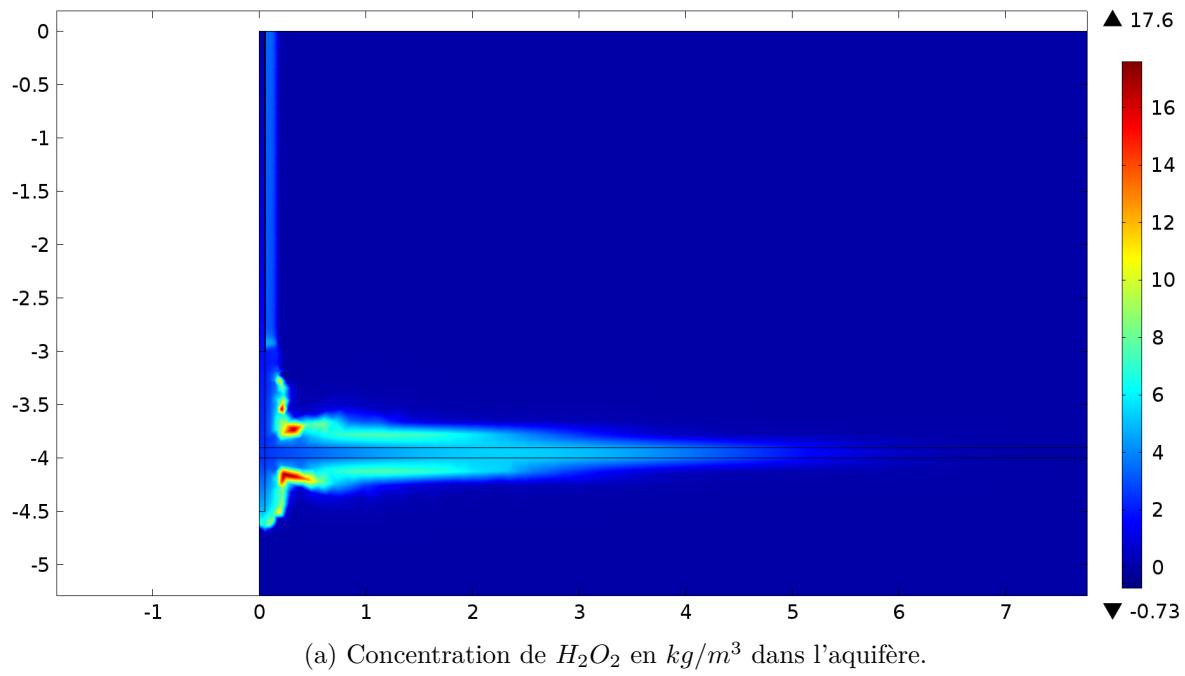


Figure 6.12 Concentration en H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère vers la fin de l'injection d'eau (7500s).

et de la couche perméable. Les températures maximales ne sont donc pas observées à la fin de la simulation puisque la dégradation du peroxyde d'hydrogène est plus rapide.

6.3.1 Résultats et interprétations

Les figures présentées précédemment présentent une dégradation de peroxyde d'hydrogène plus rapide qu'avec le modèle en aquifère simplifié. En effet, le facteur de 50, multiplié à la K_{obs} , accélère le processus de dégradation du peroxyde d'hydrogène. La première figure 6.14 analysant la concentration du réactif est presque identique à celle du modèle simplifié (figure 6.6). C'est de même pour les figures 6.7 et 6.15. La variation de concentration observée dans la couche perméable est donc similaire indépendamment du taux de dégradation.

C'est l'étude de la température qui affiche de plus grandes différences avec le modèle en aquifère initial. Contrairement à la première simulation, la seconde simulation affiche, à la figure 6.16, des températures maximales plus élevées et beaucoup plus rapidement. En effet, les températures maximales sont atteintes dans les 20 premières heures et diminuent par la suite. La diminution de température s'explique par l'absence de réactif dans l'aquifère après ce temps.

Enfin, la figure 6.17 illustre les températures maximales observées à tous les mètres par rapport au puits d'injection. Cette figure montre des températures maximales beaucoup plus grandes que les précédentes. L'ajout d'un facteur multiplicatif de 50 a donc bel et bien un effet sur la variation de température dans l'aquifère. Il serait donc intéressant d'étudier les autres phénomènes liés à la dégradation du peroxyde d'hydrogène permettant l'augmentation de la dégradation. Ceci sera discuté plus en détail au chapitre 7. Finalement, bien que les augmentations de températures observées soient limitées, il est important d'étudier le champ de température puisque ce facteur peut modifier substantiellement la constante de dégradation du peroxyde d'hydrogène et la capacité du réactif à atteindre une zone contaminée.

6.3.2 Impact du facteur multiplicatif du taux de dégradation

Différentes simulations sont effectuées à l'aide du modèle numérique afin d'étudier l'impact des divers paramètres d'entrée de ce modèle. Une série de simulation est faite à différents facteurs multiplicatifs du taux de dégradation du peroxyde d'hydrogène. Cette section présente donc les résultats observés à la jonction du puits et de la couche perméable avec des facteurs multiplicatifs de 1, 10, 50 et 100.

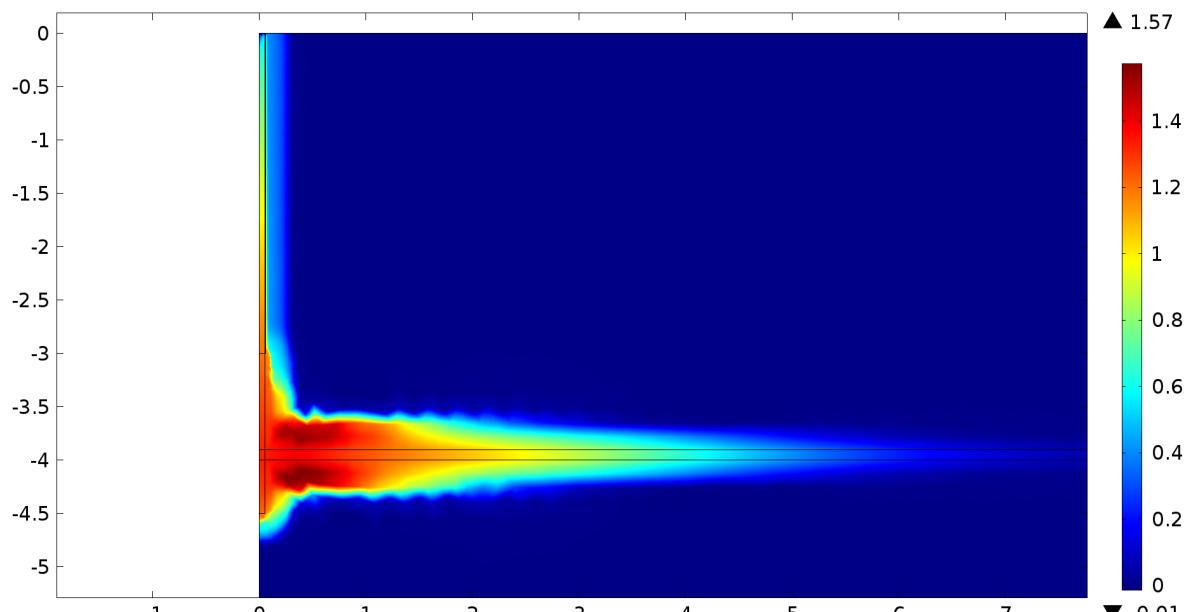
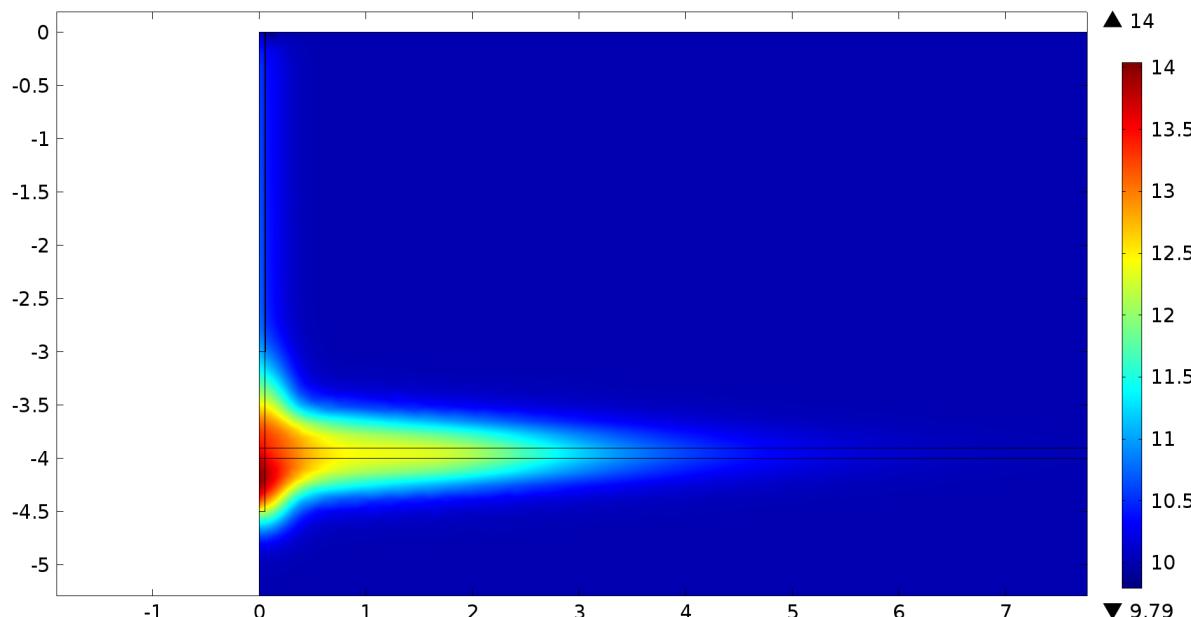
(a) Concentration de H_2O_2 en kg/m^3 dans l'aquifère.(b) Température dans l'aquifère en $^\circ C$.

Figure 6.13 Concentration en H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère après 10 heures.

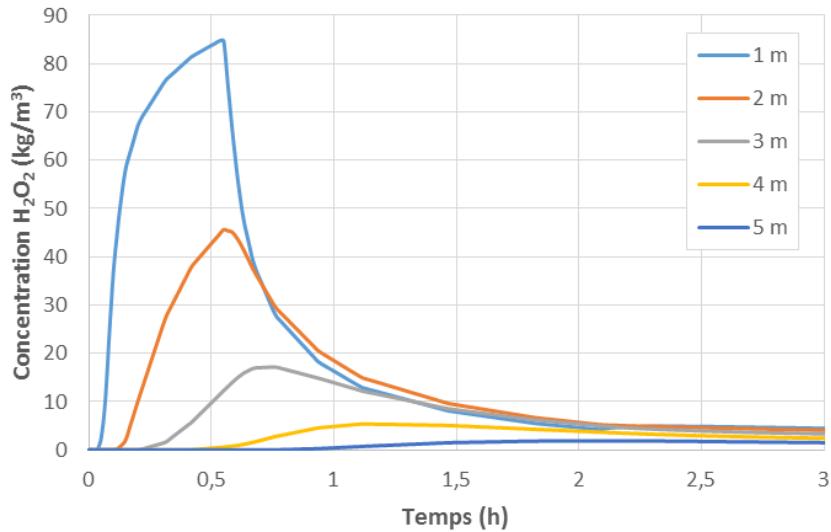


Figure 6.14 Variation de concentration de peroxyde d'hydrogène à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable de l'aquifère.

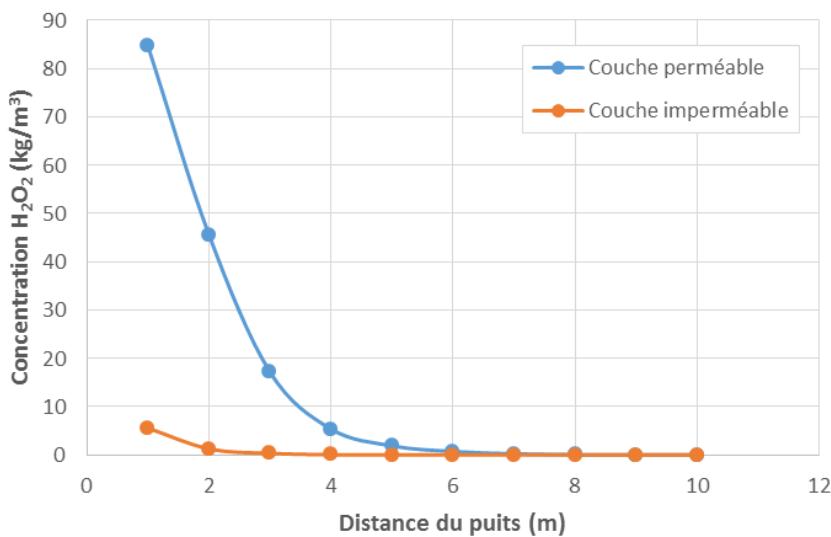


Figure 6.15 Concentrations maximales obtenues à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable et imperméable.

Tout d'abord, ces paramètres d'entrée n'affectent pas beaucoup les variations de concentration observées dans le puits à une profondeur de 4 mètres. Même si la dégradation du produit est accélérée de 10, 50 et 100 fois, la variation de concentration observée à la figure 6.18 est similaire d'un facteur à l'autre. Un peu après 30 minutes, une baisse significative de concentration est observée pour tous les facteurs multiplicatifs. Cette baisse serait donc due

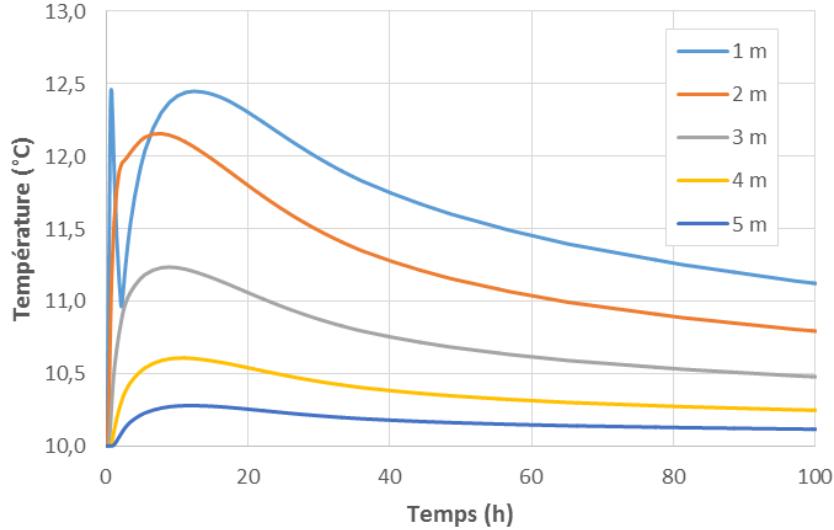


Figure 6.16 Variation de température observée à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable et imperméable.

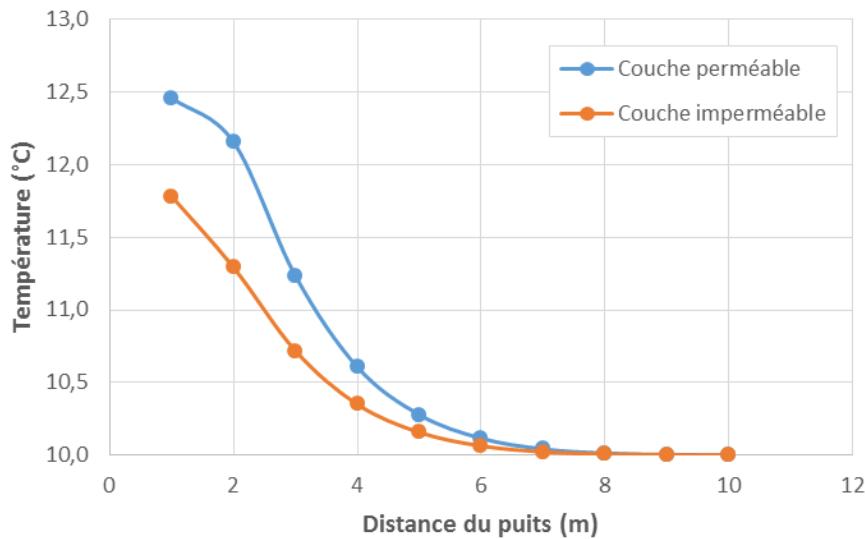


Figure 6.17 Températures maximales obtenues à différentes distances du puits d'injection dans la couche perméable et imperméable.

en grande partie au transport car, si cette baisse était due à la dégradation, il y aurait eu une bonne différence observée selon le choix du facteur multiplicatif.

La différence de concentration variant si peu confirme donc un transport important du per-

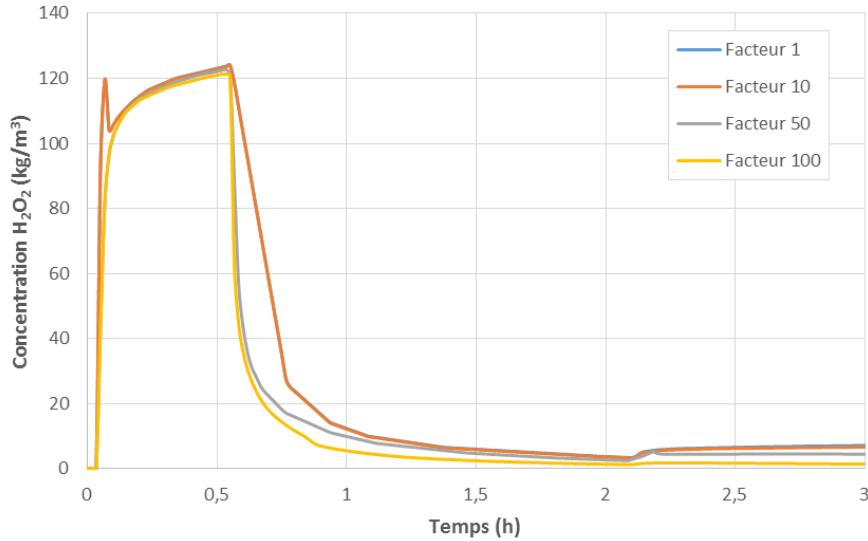


Figure 6.18 Concentration du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps selon différents facteurs multiplicatifs du taux de dégradation observé à l'embouchure du puits et de la couche perméable. La courbe bleue est superposée à la courbe orange.

oxyde d'hydrogène durant l'injection d'eau (entre 2000s et 7600s). Par contre, la figure 6.19 illustre qu'il y a bel et bien une augmentation du taux de dégradation lorsque le facteur multiplicatif est plus élevé. Aussitôt que l'injection d'eau commence, le taux de dégradation diminue rapidement puisque l'eau prend la place de la solution de H_2O_2 dans le puits d'injection. Ceci explique donc la baisse de concentration importante observée à la figure 6.18.

Enfin, le but initial du projet étant d'observer une augmentation de la température de l'eau souterraine, il est important d'étudier les résultats de température en fonction du facteur multiplicatif appliqué. Selon la composition du sol et la présence de contaminants, la dégradation du peroxyde d'hydrogène variera significativement et permettra une augmentation de température significative. La figure 6.20 montre qu'il faut un sol et des contaminants pouvant rendre le taux de dégradation au moins 50 fois plus grand que celui étudié en laboratoire dans le cadre de ce projet de recherche. En effet, c'est à partir de ce facteur multiplicatif que l'on peut observer une augmentation de température assez élevée pour permettre une augmentation de température de l'eau souterraine.

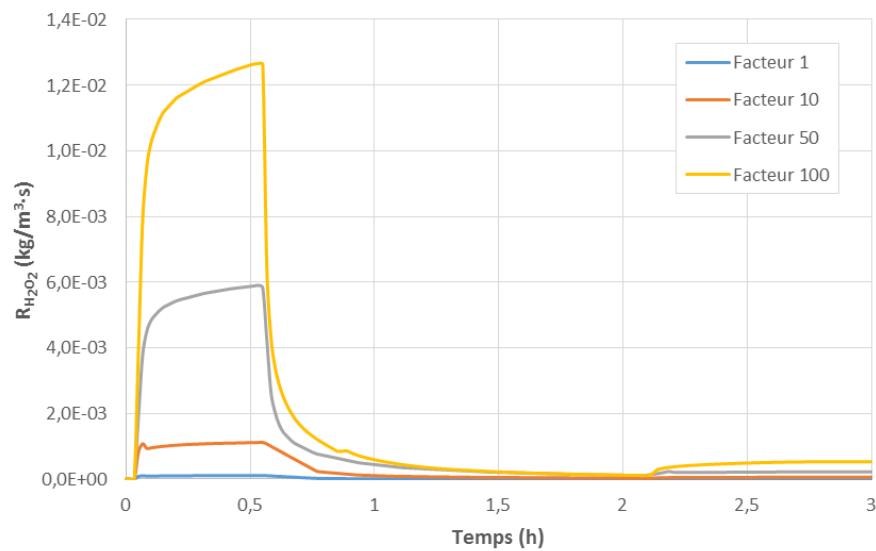


Figure 6.19 Taux de réaction du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps selon différents facteurs multiplicatifs du taux de dégradation observé à l'embouchure du puits et de la couche perméable.

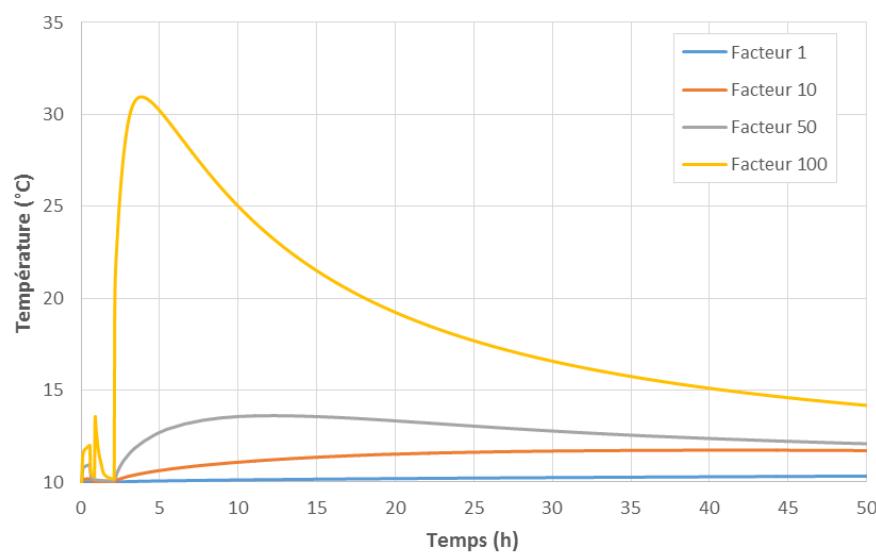


Figure 6.20 Température du milieu en fonction du temps selon différents facteurs multiplicatifs du taux de dégradation observé à la jonction du puits et de la couche perméable.

CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce projet de recherche avait pour but initial de développer un protocole expérimental permettant d'identifier les constantes de dégradation du peroxyde d'hydrogène à différentes températures et de les comparer aux prévisions de la loi d'Arrhenius. Les paramètres de la loi d'Arrhenius obtenus ont servi au développement d'un modèle numérique afin d'identifier et d'anticiper les comportements des réactifs ainsi que de quantifier la chaleur découlant de la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Ce modèle numérique a donc permis l'étude de divers paramètres d'application de la technique d'OCIS dont le temps de dégradation en fonction de la température, l'impact du choix de concentration de H_2O_2 et la quantification de chaleur découlant de l'OCIS.

7.1 Impact de la température du milieu sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène

Le premier modèle présenté dans ce mémoire de maîtrise porte sur l'observation de la dégradation du peroxyde d'hydrogène à différentes températures fixes. Ces courbes tracées à l'aide du modèle numérique ont été validées par les résultats de laboratoire avec une erreur moyenne maximum de 10.05%. Les simulations réalisées à l'aide de ce modèle numérique portent sur la dégradation de 2 mol/L de peroxyde d'hydrogène en réacteur fermé. Ces résultats confirment la présence d'un impact non négligeable de la température du milieu sur la dégradation du réactif en question. Effectivement, un réacteur isolé à 60°C est dégradé à 50% après seulement 7 heures tandis qu'un réacteur à 10°C prend un total de 219 heures pour dégrader 50% de son contenu en réactif (voir tableau 5.2). Ainsi, la dégradation du peroxyde d'hydrogène est très fortement accélérée à température élevée.

Afin d'étudier un comportement plus réaliste du réactif, le deuxième modèle en réacteur permet d'observer la dégradation du peroxyde d'hydrogène dans un milieu où la température peut varier. Puisque la réaction de dégradation est exothermique, la température du milieu augmente et influence davantage la réaction chimique. Les résultats confirment bel et bien ces propos. Une simulation de la dégradation de 2 mol/L de peroxyde d'hydrogène dans un milieu à 10°C présente la dégradation de 50% du H_2O_2 après seulement 90 heures (voir figure 5.6) au lieu de 219 heures à température fixe. Il y a donc une grande différence lorsque l'on tient compte du facteur exothermique de cette réaction ainsi que de la loi d'Arrhenius.

Enfin, les modèles numériques développés et étudiés dans le cadre de ce projet de recherche démontrent un effet important de la température du milieu lors de la réhabilitation de sols et d'eau souterraine par injection de H_2O_2 . Il est donc indispensable de tenir compte de la température avant de modéliser et de prédire les comportements du réactif.

7.2 Impact de la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène sur son temps de dégradation

Le modèle numérique développé avec des températures fixes a aussi été étudié en fonction de différentes concentrations initiales, toutes à la même température fixe de 30°C. Ces résultats sont présentés à la figure 5.5 et il n'y a aucun impact observé sur le choix de concentration initiale lorsque la température est fixe durant l'essai. Par contre, lorsque l'on tient compte de l'impact de la température sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène, les résultats sont différents. En effet, à la figure 5.8 et au tableau 5.3, il est possible d'observer que pour une concentration initiale de 9 mol/L, la dégradation de 50% du réactif prend 25 heures tandis qu'une concentration initiale de 2 mol/L prend un total de 95 heures. Même s'il y a une moins grande quantité de réactif à dégrader, la réaction va prendre plus de temps. Ceci est dû à la chaleur générée par la dégradation du réactif. En effet, plus la masse de H_2O_2 est élevée et plus il y aura une grande quantité de chaleur produite par la réaction de dégradation.

Ainsi, le choix de concentration initiale à injecter lors d'une réhabilitation de site par OCIS est très important. Si la concentration choisie est trop élevée, le réactif se dégradera beaucoup trop rapidement et aura moins de temps pour se rendre au contaminant ciblé dans l'aquifère. En contrepartie, si la concentration est trop faible, le temps de dégradation sera beaucoup plus grand, mais la technique de traitement sera moins efficace. Il faut donc faire un compromis et utiliser une concentration moyenne telle que 5 mol/L équivalant à 15%. Cette concentration initiale était aussi celle suggérée par les résultats de Cheng *et al.* (2016b) que l'on peut observer à la figure 2.1.

7.3 Modèle en aquifère

Le développement de ce modèle numérique a pour objectif l'étude et la prédiction des comportements des réactifs ainsi que la quantification de la chaleur découlant de la dégradation du peroxyde d'hydrogène. La discussion de ces résultats sera donc présentée en deux parties. La première partie de la discussion porte sur le comportement des réactifs et la deuxième partie sur la quantification de la chaleur.

7.3.1 Comportement des réactifs

Afin de résoudre le problème qui fait que le peroxyde d'hydrogène a rarement le temps de se rendre jusqu'au contaminant ciblé dû à sa dégradation trop rapide, le modèle étudie entre autres le transport du réactif. Les résultats obtenus ont permis d'observer une petite quantité de peroxyde d'hydrogène jusqu'à une distance d'environ 5 mètres dans la couche perméable (voir figure 6.5). Par contre, le transport est très faible verticalement. En effet, l'augmentation de concentration dans la couche imperméable est très faible sauf en périphérie de la couche perméable et du puits d'injection. Ainsi, s'il y a présence de plusieurs couches perméables dans l'aquifère, le transport du réactif sera favorisé dans ces couches et pourra atteindre plus facilement les contaminants ciblés. Par contre, si ce n'est pas le cas, l'atteinte des contaminants ciblés est peu probable. C'est pourquoi le dégagement de chaleur découlant de l'OCIS ainsi que son transfert est étudié. Si le réactif ne peut se rendre jusqu'au contaminant ciblé, la chaleur devrait pouvoir s'y rendre et avoir un effet sur la biodégradation du contaminant si l'augmentation de température est suffisante. Ceci sera discuté en détail à la section suivante.

De plus, le comportement des réactifs est étudié par trois principes à l'aide du modèle en aquifère. En effet, les résultats de variation de concentration sont influencés par la dispersion, la diffusion et la dégradation. La dégradation est observée tout au long de la simulation tandis que la dispersion se fait surtout durant les injections. En effet, durant les injections, la dispersion est très efficace, et ce, surtout durant l'injection d'eau exempte de peroxyde d'hydrogène. Ceci est confirmé par la diminution importante de la concentration (figure 6.6) et du taux de réaction (figure 6.8) à ce moment. Cette diminution de concentration n'est donc pas due principalement à la dégradation puisque l'on observe une baisse de $R_{H_2O_2}$. Le principe de dégradation reste toutefois toujours en fonction, même durant la dispersion du réactif.

Enfin, diverses simulations ont permis d'étudier l'impact de différents facteurs multiplicatifs affectant le taux de dégradation du peroxyde d'hydrogène. Les facteurs multiplicatifs de 50 et 100 présentent de faibles différences de concentration malgré des augmentations de température significatives. Puisque l'augmentation de température découle de la dégradation de H_2O_2 , ceci signifie que la dégradation est toujours active. C'est donc la dispersion qui provoque l'essentiel de cette diminution et celle-ci est identique pour tous les facteurs multiplicatifs appliqués. C'est pourquoi il est difficile d'observer une différence de concentration d'un facteur à l'autre : la dispersion est trop présente durant les injections. Cependant, il reste difficile d'identifier exactement quel phénomène (dispersion, diffusion et dégradation) explique chaque variation de concentration observée.

7.3.2 Quantification du dégagement de chaleur découlant de l'OCIS

Le modèle en aquifère développé dans le cadre de ce projet a permis d'étudier le dégagement de chaleur découlant de l'OCIS ainsi que sa diffusion dans l'aquifère. Les résultats présentés au chapitre 6 affichent bel et bien un transfert de chaleur efficace face à une dispersion de réactif faible. La chaleur se rend bel et bien plus loin que le réactif dans la couche imperméable. Par contre, à cause de sa faible augmentation (environ $0.5^{\circ}C$) l'effet n'est pas observé sur une grande superficie et il est peu probable que l'augmentation de température loin de la couche perméable puisse réellement favoriser la biodégradation. De plus, le dégagement et le transfert de chaleur observés sont trop faibles pour permettre une augmentation significative de la température de l'eau souterraine étant initialement à $10^{\circ}C$. La température doit atteindre une température d'environ $20^{\circ}C$ pour stimuler la biodégradation et ce n'est pas le cas.

De plus, les résultats du modèle en réacteur à température variable affichent une augmentation de température de plus de $100^{\circ}C$ (voir figure 5.10). Puisque ces essais sont faits dans un environnement fermé et sans aucune perte d'énergie, il est normal que, lors de l'application dans un aquifère, les résultats soient plus faibles, mais une plus grande variation était attendue. Suite à diverses réflexions, la faible augmentation de température est jugée acceptable puisque le volume de l'aquifère dans lequel le peroxyde d'hydrogène est dégradé est très grand. Les résultats reflètent donc bel et bien les paramètres d'entrée du modèle numérique. En effet, comme le modèle en aquifère est un modèle 2D axisymétrique simulant un aquifère d'un volume total de $10\ 603\ m^3$, il est normal que l'augmentation de chaleur ne soit pas si grande.

Une autre raison pouvant expliquer l'augmentation de température plus faible que les variations attendues est le pH auquel les essais sont réalisés. Les essais de laboratoire sont réalisés à pH neutre. Le fer contenu dans l'eau souterraine précipite à un pH supérieur à 3. En général, plusieurs recherches sont effectuées à un pH inférieur ou égale à 3 puisque la réaction chimique de dégradation serait plus efficace à un pH faible (Watts, 2005; Watts *et al.*, 1999; De Laat et Gallard, 1999). Ainsi, la dégradation du peroxyde d'hydrogène est plus lente à pH neutre ; c'est pourquoi la dégradation étudiée dans ce projet est plus lente que ce qui est observé dans la littérature. Les hypothèses et attentes associées à l'augmentation de température dans l'aquifère étant basées sur ces recherches, il semble normal d'avoir ces taux de réaction à un pH neutre et ainsi une génération de chaleur lente.

Bien qu'en pratique, des augmentations de température de $15^{\circ}C$ à $20^{\circ}C$ sont observées dans

le puits, ces augmentations marquées ne sont cependant pas reproduites par le modèle numérique. Cette faible augmentation de température peut aussi s'expliquer par la composition chimique prise en compte dans le modèle numérique. L'hypothèse de départ prévoyant une hausse de température d'environ $10^{\circ}C$ ne prenait pas compte des limites du modèle numérique. En effet, le modèle numérique développé étant basé sur les essais de laboratoire, il ne tient pas compte de la composition chimique du sol ainsi que de la présence de contaminants dans l'aquifère. Aussi, en pratique, les augmentations de température marquées sont fort probablement causées par un contact rapide avec différents catalyseurs présents dans les sols.

Afin de valider cette hypothèse et d'inclure indirectement la présence de matière organique et des contaminants, une valeur de 50 multiplie le taux de dégradation dans le modèle en aquifère. Les résultats de cette simulation sont présentés au chapitre 6 et montrent effectivement une plus grande augmentation de température. Ces augmentations de température significatives (figure 6.20) confirment la possibilité de pouvoir augmenter la température de l'eau souterraine avec l'application de PHC. Ce modèle numérique serait donc bel et bien utile afin de décrire et anticiper les divers phénomènes sur le terrain. De plus, une comparaison de l'impact de divers facteurs multiplicatifs a été réalisée et présentée à la figure 6.20. Les températures atteintes avec un facteur de 100 sont très élevées tandis que celles atteintes avec un facteur de 50 sont un peu faibles. Ainsi, un terrain présentant des propriétés pouvant être comparées à un facteur entre 50 et 100 serait donc parfait pour l'application de PHC, car l'augmentation de température serait suffisante pour stimuler la biodégradation à proximité des puits.

7.4 Limites des essais de laboratoire

La phase de laboratoire de ce projet de recherche comportait divers essais à température fixe ainsi que des essais à température variable afin de valider les résultats numériques à température fixe et variable. Les essais à température fixe ont été réalisés avec succès et les résultats sont présentés au chapitre 4. Par contre, les essais à température variable en laboratoire n'ont pas été aussi satisfaisants.

En laboratoire, des thermos en acier inoxydable ont été utilisés pour contenir la solution étudiée. Par contre, ces matériaux n'ont pas permis une isolation thermique suffisante. En effet, la température augmentait rapidement au début jusqu'à l'atteinte de la température des laboratoires, environ $22^{\circ}C$, puis la température se stabilisait. Il y avait donc un échange thermique important avec l'air ambiant durant les essais. Les thermos n'ont donc pas été très

efficaces.

L'utilisation des thermos n'est pas la seule raison des échanges thermiques entre l'air ambiant et la solution. En effet, l'embouchure du thermos, durant les essais en laboratoire, est recouverte de papier d'aluminium avec quelques trous afin de passer la tige agitatrice et les instruments de mesure. Ces trous sont nécessaires au dégagement d'oxygène découlant de la réaction de dégradation du peroxyde d'hydrogène. Il est donc impossible de confiner hermétiquement la solution à l'étude, car il y aurait des risques d'explosion. Le développement d'un nouveau protocole permettant de valider le modèle en réacteur à température variable est recommandé.

Comme il a été mentionné précédemment, la température du milieu a un effet important sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Les échanges thermiques avec l'air ambiant ont donc pour effet de diminuer la constante de dégradation du peroxyde d'hydrogène ; la dégradation est alors ralentie. Pour valider le modèle numérique à température variable, il aurait été nécessaire d'avoir un système fermé lors des essais à température variable et d'avoir pu observer une dégradation du peroxyde d'hydrogène plus rapide ainsi qu'une augmentation de température plus grande. Les résultats obtenus ont montré un écart significatif avec les simulations et les prévisions de la loi d'Arrhenius. Ceci justifie le fait de ne pas avoir tenu compte des résultats des essais à température variable.

Malgré ces inconvénients, il est tout de même possible de retirer quelques informations de ces essais. En effet, puisque la température de la solution a été d'environ $20^{\circ}C$ tout au long de l'essai, il est alors possible de comparer ces résultats avec une simulation à température fixe. La figure 7.1 présente donc la courbe modélisée par le modèle numérique à température fixe ainsi que les résultats de l'essai à température variable, tous deux à une concentration initiale de 5 mol/L . Ces résultats confirment le bon fonctionnement du modèle numérique à température fixe lorsque la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène est supérieure. Les essais à température fixe ont tous été réalisés avec une concentration initiale de H_2O_2 d'environ 2 mol/L . La validité du modèle était donc établie avec cette concentration initiale. Il est vrai que l'important était d'établir un lien avec la température, mais il est aussi utile de pouvoir modifier les concentrations de peroxyde d'hydrogène lors de l'application du PHC. Il est donc intéressant de pouvoir présenter un modèle numérique validé à plusieurs concentrations.

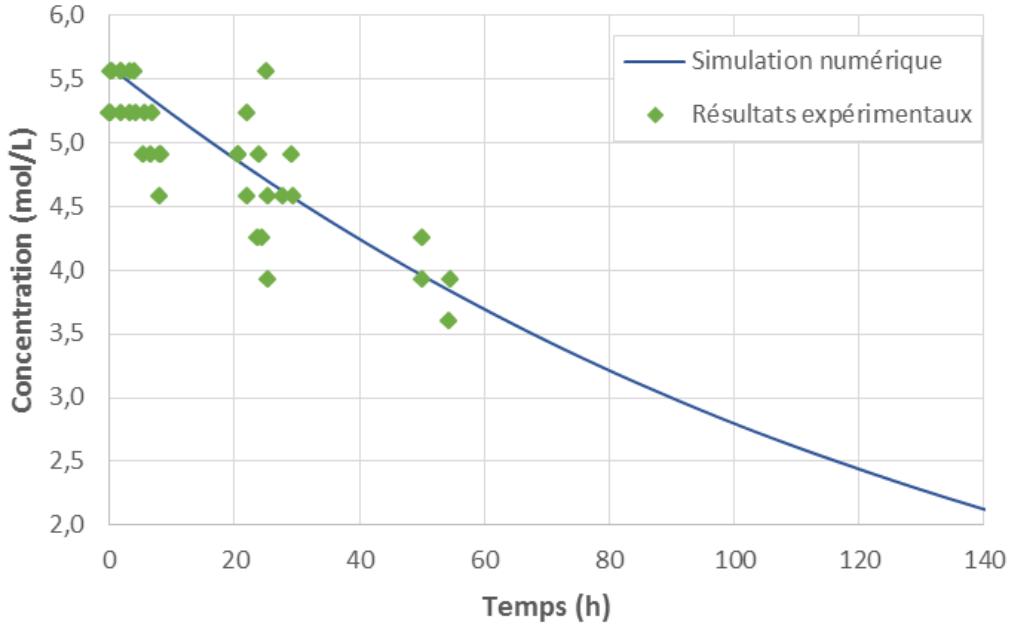


Figure 7.1 Comparaison des résultats en laboratoire (astérisques verts) avec les résultats numériques (ligne bleu) à $[H_2O_2]_{ini} = 5\text{ mol}/m^3$.

7.5 Limites du modèle en aquifère

Comme mentionné précédemment, le modèle numérique développé dans le cadre de ce projet présente certaines limites. En effet, il ne tient pas compte de la composition chimique du sol de l'aquifère simulé ni des contaminants présents. La dégradation du peroxyde d'hydrogène simulée en aquifère est donc spécifique à l'échantillon d'eau souterraine utilisé. Ce modèle gagnerait énormément à être amélioré sur ce point. Deux options sont possibles afin de pouvoir décrire adéquatement les comportements des réactifs ainsi que le dégagement et le transfert de la chaleur.

Premièrement, il serait intéressant de concevoir un nouveau protocole mettant en jeu le sol ainsi que des contaminants au contact du peroxyde d'hydrogène. Pour ce faire, il est possible de réaliser des essais de laboratoire en aquarium, ou même des essais de terrain. Avec de nouveaux taux de dégradation étudiés, il serait alors possible de modifier les paramètres de la loi d'Arrhenius du modèle développé dans le cadre de ce projet et ainsi améliorer les simulations.

Deuxièmement, il serait aussi intéressant de développer la partie géochimie du modèle numérique. À l'aide des réactions présentées aux équations 2.10 à 2.19, il serait alors possible

de tenir compte de chaque composé chimique présent et d'effectuer des simulations en fonction des concentrations de chaque composé chimique présent dans l'aquifère. La formulation mathématique de Saaltink *et al.* (1998) pourrait aider au développement de la géochimie du modèle d'éléments finis.

Pour finir, il serait intéressant de faire la validation du modèle sur le terrain. Peu importe l'option choisie, une validation du modèle serait intéressante puisque dans le cadre de ce projet, il n'y a que le modèle à température fixe qui a été validé.

7.5.1 Paramètres du modèle numérique

Le modèle numérique couplé en aquifère a été développé tout en supposant l'absence d'écoulement régional dans l'aquifère. Si l'aquifère étudié présente un écoulement régional, le peroxyde d'hydrogène pourrait parcourir une plus grande distance dans la direction de l'écoulement et une plus faible distance dans la direction inverse. Il serait alors intéressant de tester le modèle avec différents types d'aquifères. Il serait possible de faire varier les propriétés du sols, les temps et débits d'injections, les écoulements dans l'aquifère, etc. Il serait donc possible d'observer des résultats différents en modifiant quelques paramètres dans ce modèle.

7.5.2 Géométrie du modèle numérique

Plusieurs simulations ont été faites avant d'obtenir les résultats présentés dans ce mémoire et plusieurs conclusions en ont été tirées. Certaines simulations ont montré que le peroxyde d'hydrogène a tendance à rester dans le puits. En effet, lorsque le fond du puits est plus profond que la couche perméable, le H_2O_2 a tendance à descendre jusqu'au fond du puits et y rester. L'augmentation de chaleur se faisant alors surtout au fond du puits. Ces résultats sont présentés à la figure 7.2. Afin de contrer ce problème, les dimensions du puits ont été changées. Il y a alors de meilleurs résultats puisque le réactif a tendance à suivre la direction de la couche perméable et l'augmentation de température est plus étendue dans l'aquifère. La conception du puits d'injection doit donc être faite de façon à éviter ce problème lors du traitement par OCIS.

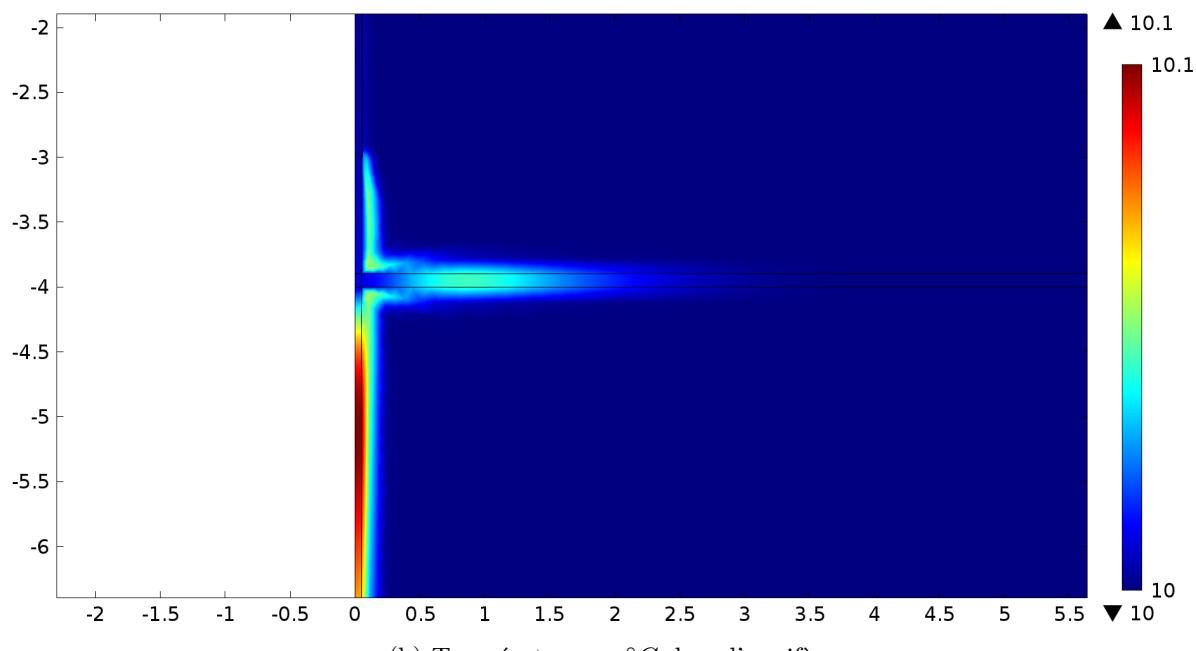
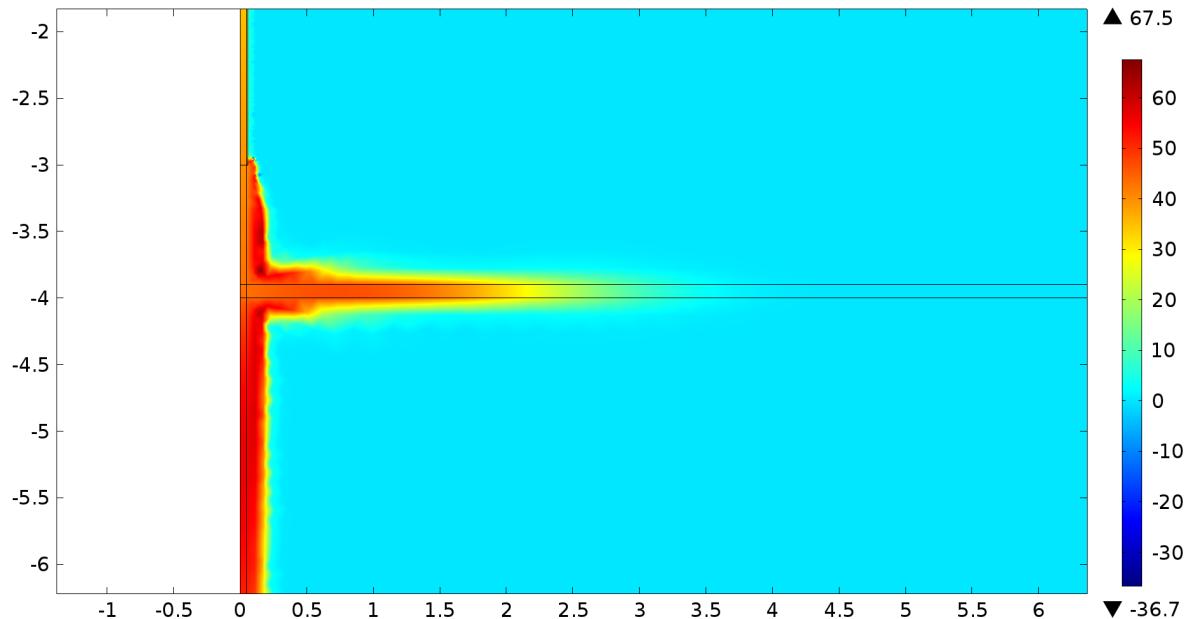


Figure 7.2 Concentration de H_2O_2 et température de l'eau souterraine dans l'aquifère à la fin de l'injection de H_2O_2 (1980s).

CHAPITRE 8 CONCLUSION

Ce projet de maîtrise ayant pour objectif la quantification du transfert de chaleur découlant de l'OCIS, plusieurs manipulations ont été faites. D'abord, des essais en laboratoire ont permis de déterminer les paramètres de la loi d'Arrhenius permettant de modéliser la dégradation du peroxyde d'hydrogène, l'un des quatre oxydants de l'OCIS, dans une eau souterraine réelle. Un modèle numérique est alors développé dans le but de mieux étudier le transfert de chaleur et les diverses propriétés de cette réaction chimique au sein d'un aquifère.

8.1 Synthèse des travaux

Dans le cadre de ces travaux de recherche, un protocole a été élaboré afin de réaliser des essais en laboratoire portant sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène à différentes températures fixes. Ces essais sont effectués à 20, 30 et 40°C dans un bain thermostable. À partir des résultats de ces essais, les paramètres tels que le facteur préexponentiel A et l'énergie d'activation E_a de la loi d'Arrhenius sont définis. Cette loi est alors utilisée pour le développement d'un modèle numérique en réacteur et d'un modèle d'éléments finis représentant un aquifère confiné et saturé. Les simulations effectuées avec le modèle d'éléments finis en aquifère permettent d'observer et d'étudier l'impact de la température du milieu sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène, l'impact de la concentration initiale sur le temps de dégradation, l'impact du pH sur les réactions chimiques, etc.

Le modèle numérique en réacteur affiche des résultats similaires à ceux obtenus en laboratoire tandis que le modèle d'éléments finis couplé en aquifère présente des résultats n'ayant pas été validés sur le terrain. Ces résultats permettent tout de même une analyse en profondeur du comportement du réactif dans un aquifère ainsi que la quantification du transfert de chaleur. Il a été démontré, autant en laboratoire qu'avec le modèle numérique, que les températures plus élevées avaient un impact majeur sur la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Même en laboratoire la dégradation était plus rapide à température élevée. De plus, les concentrations initiales ont bel et bien un impact sur le temps de dégradation du réactif. Les plus efficaces sont d'environ 5-7 mol/L ; les concentrations inférieures ne produisent pas suffisamment de chaleur et les concentrations supérieures présentent une dégradation trop rapide. Il est donc suggéré d'utiliser une concentration initiale plus faible (5-7 mol/L) sur un plus long temps d'injection afin de permettre l'injection d'une grande masse de peroxyde d'hydrogène sans toutefois avoir une dégradation du réactif trop rapide. Aussi, les essais n'étant pas réalisés à

un pH faible, le taux de dégradation est alors plus lent que celui observé dans la littérature à un pH inférieur ou égale à 3. Il est donc important de tenir compte du pH. Ce modèle est basé sur une eau à un pH entre 6.5 et 8.5.

Le modèle numérique couplé en aquifère permet ensuite d'observer les comportements probables du réactif et les variations de température attendues dans un aquifère réel. Les simulations indiquent que le transport du peroxyde d'hydrogène est insuffisant, la masse de peroxyde d'hydrogène injectée ne pourrait donc pas atteindre les contaminants éloignés. En contrepartie, la chaleur découlant de l'OCIS présente une portée bien plus grande que celle du réactif. Le transfert de chaleur est donc plus efficace que le transport du réactif. Par contre, l'augmentation de température simulée à l'aide du modèle d'éléments finis est trop faible pour avoir un effet significatif sur la température de l'eau souterraine et ainsi stimuler la biodégradation dans l'aquifère. Afin de contrer ce problème, différents facteurs multiplicatifs ont été utilisés afin de simuler la présence de catalyseurs et de contaminants dans l'aquifère. Les résultats de ces simulations sont ainsi concluants et illustrent des augmentations de plus de $10^{\circ}C$ sur de petits volumes de sol situés à la jonction du puits et de la couche perméable.

Ainsi, le modèle numérique développé dans le cadre de ce projet de recherche permet bel et bien d'étudier et d'anticiper les comportements des réactifs ainsi que de quantifier le transfert de chaleur découlant de l'OCIS. Cependant, le modèle numérique n'a pas été validé dans des conditions complexes d'aquifère. Il serait alors intéressant de continuer les recherches afin de peaufiner le modèle numérique couplé en aquifère.

8.2 Limitations de la solution proposée

En pratique, des augmentations de chaleur de plus de $15^{\circ}C$ à $20^{\circ}C$ sont souvent observées, mais ne sont pas reproduites par le modèle numérique couplé en aquifère. Ces augmentations marquées sont fort probablement causées par la présence de fer, de manganèse et de contaminants dans l'aquifère. Ces composés chimiques sont des catalyseurs à la réaction de dégradation du peroxyde d'hydrogène. Le modèle numérique étant validé par des essais dans l'eau souterraine seulement, les réactions chimiques en lien avec ces catalyseurs sont ignorées. Par conséquent, les augmentations de température simulées par ce modèle numérique sont alors plus faibles que ce qui est observé sur le terrain, du fait d'une cinétique de dégradation plus lente.

8.3 Améliorations futures

Ce projet de recherche portant sur l'étude de la quantification du transfert de chaleur découlant de l'OCIS est, à notre connaissance, le premier de ce type. Le modèle numérique développé dans le cadre de ce projet a été entièrement développé et pensé pour ce projet. Celui-ci propose donc une étude de base des comportements des réactifs et du dégagement de chaleur découlant de l'OCIS. Des travaux supplémentaires pourraient être envisagés dans le but de valider le modèle, d'améliorer l'approche de modélisation et d'approfondir l'étude des divers paramètres et variables.

Tout d'abord, avant de développer davantage le modèle numérique, il serait intéressant de valider la modélisation de la dégradation du peroxyde d'hydrogène lorsque la température est variable. Pour ce faire, de nouveaux essais pourraient être réalisés avec une meilleure isolation de façon à réduire les pertes de chaleur.

En laboratoire, il serait aussi pertinent de mesurer la concentration de fer durant les essais afin de mieux connaître et comprendre le comportement du H_2O_2 en présence de catalyseurs, et ainsi mieux définir leur rôle et leurs impacts. En effet, en faisant un suivi de la concentration de fer et des catalyseurs présents dans l'eau souterraine, il aurait été possible de faire des liens avec la réaction de dégradation et ainsi de vérifier l'effet du fer et des catalyseurs.

Enfin, le développement du modèle d'éléments finis pourrait être amélioré sur plusieurs aspects et validé. En premier lieu, le modèle numérique ne tient pas compte des divers éléments de transition. Lorsque le peroxyde d'hydrogène se dégrade, il forme des sous-produits qui vont à leur tour former de nouveaux sous-produits. Il serait alors possible d'utiliser la technique mathématique proposée par Saaltink *et al.* (1998) afin d'améliorer la simulation géochimique du modèle numérique. En deuxième lieu, au lieu d'étudier les différentes réactions chimiques impliquées dans la dégradation du peroxyde d'hydrogène, des essais plus complexes tels que sur le terrain ou dans un modèle réduit permettraient la détermination de nouveaux paramètres de la loi d'Arrhenius décrivant adéquatement la dégradation du peroxyde d'hydrogène dans un aquifère complexe. Ceci permettrait d'étudier et d'anticiper les comportements des réactifs ainsi que la quantification de chaleur découlant de l'OCIS dans un aquifère réel.

RÉFÉRENCES

- AFANAS'EV, I. B. (1989). *Superoxide Ion Chemistry and Biological Implications*. CRC Press.
- BACIOCCHI, R., BONI, M. R. et D'APRILE, L. (2004). Application of H₂O₂ lifetime as an indicator of TCE Fenton-like oxidation in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 107(3):97–102.
- BECK, E. C. (1979). The Love canal tragedy. *EPA Journal*, 5(1):17–20.
- BOKARE, A. D. et CHOI, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275:121–135.
- CHENG, M., ZENG, G., HUANG, D., LAI, C., XU, P., ZHANG, C. et LIU, Y. (2016a). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds : A review. *Chemical Engineering Journal*, 284:582–598.
- CHENG, M., ZENG, G., HUANG, D., LAI, C., XU, P., ZHANG, C., LIU, Y., WAN, J., GONG, X. et ZHU, Y. (2016b). Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 312:184–191.
- DE LAAT, J. et GALLARD, H. (1999). Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution : Mechanism and Kinetic Modeling. *Environmental Science & Technology*, 33(16):2726–2732.
- DUFRESNE, M. (2013). *Les technologies de traitement des sols contaminés : Lesquelles sont durables ?* Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke.
- EVANS, M. G., GEORGE, P. et URI, N. (1949). The [fe(oh)]⁺² and [fe(o₂h)]⁺² complexes. *Trans. Faraday Soc.*, 45:230–236.
- FENTON, H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc., Trans.*, 65:899–910.
- FETTER, C. W. (2008). *Contaminant hydrogeology*. Waveland Press, Long Grove, USA.
- FRIMER, A. A. (1988). *Superoxide Chemistry in Non-Aqueous Media*, pages 29–38. Springer US, Boston, MA.
- FURMAN, O., LAINE, D. F., BLUMENFELD, A., TEEL, A. L., SHIMIZU, K., CHENG, I. F. et WATTS, R. J. (2009). Enhanced reactivity of superoxide in water–solid matrices. *Environmental Science & Technology*, 43(5):1528–1533.

- GALLARD, H. et DE LAAT, J. (2000). Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Research*, 34(12):3107–3116.
- GALLARD, H., DE LAAT, J. et LEGUBE, B. (1999). Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Water Research*, 33(13):2929–2936.
- GOZZI, F., JR., A. M., FERREIRA, V. S., OSUGI, M. E., SANTOS, A. P. F., NOGUEIRA, J. A., DANTAS, R. F., ESPUGAS, S. et de OLIVEIRA, S. C. (2012). Investigation of chlorimuron-ethyl degradation by fenton, photo-fenton and ozonation processes. *Chemical Engineering Journal*, 210:444 – 450.
- HABER, F. et WEISS, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 147(861):332–351.
- HÉBERT, J. et BERNARD, J. (2013). *Bilan sur la gestion des terrains contaminés au 31 décembre 2010*.
- HINCHEE, R. E., DOWNEY, D. C. et AGGARWAL, P. K. (1991). Use of hydrogen peroxide as an oxygen source for in situ biodegradation. Part 1. Field studies. *Journal of Hazardous Materials*, 27:287–299.
- HUANG, H.-H., LU, M.-C. et CHEN, J.-N. (2001). Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research*, 35(9):2291–2299.
- KHAN, M. A. J. et WATTS, R. J. (1996). Mineral-catalyzed peroxidation of tetrachloroethylene. *Water, Air, and Soil Pollution*, 88(3-4):247–260.
- KWAN, W. P. et VOELKER, B. M. (2002). Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 36(7):1467–1476.
- KWAN, W. P. et VOELKER, B. M. (2003). Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environmental Science & Technology*, 37(6):1150–1158.
- LIN, S.-S. et GUROL, M. D. (1996). Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, 34(9):57–64.
- LIN, S.-S. et GUROL, M. D. (1998). Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide : Kinetics, Mechanism, and Implications. *Environmental Science & Technology*, 32(10):1417–1423.

- MARTENS, D. et FRANKENGERBER, J. W. (1994). Feasibility of in Situ Chemical Oxidation of Refractory Chlorinated Organics by Hydrogen Peroxide-Generated Oxidative Radicals in Soil. In *Emerging Technology for Bioremediation of Metals*, pages 74–84. CRC Press, 2nd ed. édition.
- MARZZACCO, C. J. (1999). The Enthalpy of Decomposition of Hydrogen Peroxide : A General Chemistry Calorimetry Experiment. *Journal of Chemical Education*, 76(11):1517.
- MECOZZI, R., DI PALMA, L. et MERLI, C. (2006). Experimental in situ chemical peroxidation of atrazine in contaminated soil. *Chemosphere*, 62(9):1481–1489.
- MILLER, C. M. et VALENTINE, R. L. (1995). Hydrogen peroxide decomposition and quinoline degradation in the presence of aquifer material. *Water Research*, 29(10):2353–2359.
- MILLER, C. M., VALENTINE, R. L., ROEHL, M. E. et ALVAREZ, P. J. J. (1996). Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent. *Water Research*, 30(11):2579–2586.
- MURPHY, A. P., BOEGLI, W. J., PRICE, M. K. et MOODY, C. D. (1989). A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. *Environmental Science & Technology*, 23(2):166–169.
- PETIGARA, B. R., BLOUGH, N. V. et MIGNEREY, A. C. (2002). Mechanisms of Hydrogen Peroxide Decomposition in Soils. *Environmental Science & Technology*, 36(4):639–645.
- PIGNATELLO, J. J. et BAEHR, K. (1994). Ferric Complexes as Catalysts for “Fenton” Degradation of 2,4-D and Metolachlor in Soil. *Journal of Environmental Quality*, 23(2):365–370.
- QUAN, H. N., TEEL, A. L. et WATTS, R. J. (2003). Effect of contaminant hydrophobicity on hydrogen peroxide dosage requirements in the Fenton-like treatment of soils. *Journal of Hazardous Materials*, 102(2–3):277–289.
- SAALTINK, M. W., AYORA, C. et CARRERA, J. (1998). A mathematical formula for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water Resources Research*, 34(7):1649–1656.
- SCHUMB, W. C., SATTERFIELD, C. N. et WENTWORTH, R. L. (1955). *Hydrogen peroxide*. Numéro 128 de Monograph series. Reinhold Publishing Corporation, New York.
- Secrétariat du Conseil du Trésor du CANADA (2016). Inventaire des sites contaminés fédéraux (iscf). Tiré de <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/sites-contamines-federaux/inventaire.html>.
- SERVANT, M. et TOURNIER, M. (1983). *Chimie 2. Les équilibre chimiques, la cinétique de réaction*. Centre Éducatif et Culturel inc.

- SIEGRIST, R. L., CRIMI, M. et SIMPKIN, T. J., éditeurs (2011). *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, volume 3 de SERDP/ESTCP Environmental Remediation Technology. Springer New York, New York, NY.
- SIMARD, G. et DES ROSIERS, R. (1979). Qualité des eaux souterraines du Québec.
- SMITH, B. A., TEEL, A. L. et WATTS, R. J. (2004). Identification of the Reactive Oxygen Species Responsible for Carbon Tetrachloride Degradation in Modified Fenton's Systems. *Environmental Science & Technology*, 38(20):5465–5469.
- SMITH, B. A., TEEL, A. L. et WATTS, R. J. (2006). Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform {DNAPLs} by modified Fenton's reagent. *Journal of Contaminant Hydrology*, 85(3–4):229 – 246.
- SPENCER, C. J., STANTON, P. C. et WATTS, R. J. (1996). A Central Composite Rotatable Analysis for the Catalyzed Hydrogen Peroxide Remediation of Diesel-Contaminated Soils. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 46(11):1067–1074.
- SUN, Y. et PIGNATELLO, J. J. (1992). Chemical treatment of pesticide wastes. evaluation of iron(iii) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-d at circumneutral ph. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(2):322–327.
- TACHIEV, G., ROTH, J. A. et BOWERS, A. R. (2000). Kinetics of hydrogen peroxide decomposition with complexed and “free” iron catalysts. *International Journal of Chemical Kinetics*, 32(1):24–35.
- TEEL, A. L., FINN, D. D., SCHMIDT, J. T., CUTLER, L. M. et WATTS, R. J. (2007). Rates of Trace Mineral-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Journal of Environmental Engineering*, 133(8):853–858.
- TEEL, A. L., WARBERG, C. R., ATKINSON, D. A. et WATTS, R. J. (2001). Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. *Water Research*, 35(4):977–984.
- TEEL, A. L. et WATTS, R. J. (2002). Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 94(2):179–189.
- TYRE, B. W., WATTS, R. J. et MILLER, G. C. (1991). Treatment of Four Biorefractory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Journal of Environmental Quality*, 20(4):832–838.
- UMSCHLAG, T. et HERRMANN, H. (1999). The Carbonate Radical ($\text{HCO}_3\cdot/\text{CO}_3\cdot^-$) as a Reactive Intermediate in Water Chemistry : Kinetics and Modelling. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 27(4):214–222.

- UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY, USDOE (1999). Innovative technology summary report : Fenton's reagent. rapport DOE/EM-0484, Office of Science and Technology, Washington DC.
- UPADHYAY, S. K. (2006). *Temperature Effect on Reaction Rate*, pages 46–54. Springer Netherlands, Dordrecht.
- VALENTINE, R. L. et WANG, H. C. A. (1998). Iron Oxide Surface Catalyzed Oxidation of Quinoline by Hydrogen Peroxide. *Journal of Environmental Engineering*, 124(1):31–38.
- VENNY, GAN, S. et NG, H. K. (2012). Inorganic chelated modified-Fenton treatment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils. *Chemical Engineering Journal*, 180:1–8.
- Ville de MERCIER (2012). Contamination des lagunes de mercier - historique d'une catastrophe écologique annoncée. Tiré de <http://www.ville.chateauguay.qc.ca/historique-lagunes-mercier>.
- WALSH, M. P., BRYANT, S. L., SCHECHTER, R. S. et LAKE, L. W. (1984). Precipitation and dissolution of solids attending flow through porous media. *AIChe Journal*, 30(2):317–328.
- WATTS, Richard J. et Teel, A. L. (2005). Chemistry of Modified Fenton's Reagent (Catalyzed H₂O₂ Propagations–CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation. *Journal of Environmental Engineering*, 131(4):612–622.
- WATTS, R. J. (1992). Hydrogen peroxide for physicochemically degrading petroleum-contaminated soils. *Remediation Journal*, 2(4):413–425.
- WATTS, R. J. et DILLY, S. E. (1996). Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 51(1):209–224.
- WATTS, R. J., FINN, D. D., CUTLER, L. M., SCHMIDT, J. T. et TEEL, A. L. (2007). Enhanced stability of hydrogen peroxide in the presence of subsurface solids. *Journal of Contaminant Hydrology*, 91(3–4):312–326.
- WATTS, R. J., FOGET, M. K., KONG, S.-H. et TEEL, A. L. (1999). Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems. *Journal of Hazardous Materials*, 69(2):229–243.
- WATTS, R. J., JONES, A. P., CHEN, P.-H. et KENNY, A. (1997). Mineral-Catalyzed Fenton-Like Oxidation of Sorbed Chlorobenzenes. *Water Environment Research*, 69(3):269–275.
- WATTS, R. J., SARASA, J., LOGE, F. J. et TEEL, A. L. (2005). Oxidative and Reductive Pathways in Manganese-Catalyzed Fenton's Reactions. *Journal of Environmental Engineering*, 131(1):158–164.

- WATTS, R. J. et STANTON, P. C. (1999). Mineralization of sorbed and naphl-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*, 33(6):1405 – 1414.
- WATTS, R. J., STANTON, P. C., HOWSAWKENG, J. et TEEL, A. L. (2002). Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*, 36(17):4283–4292.
- WATTS, R. J. et TEEL, A. L. (2006). Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using ISCO. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 10(1):2–9.
- WATTS, R. J., UDELL, M. D., RAUCH, P. A. et LEUNG, S. W. (1990). Treatment of Pentachlorophenol-Contaminated Soils Using Fenton's Reagent. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 7(4):335–345.
- WATTS, R. J., WASHINGTON, D., HOWSAWKENG, J., LOGE, F. J. et TEEL, A. L. (2003). Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to Escherichia coli. *Advances in Environmental Research*, 7(4):961–968.