

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

**DÉCHLORATION RÉDUCTRICE DU PERCHLOROÉTHYLÈNE ET DU
TRICHLOROÉTHYLÈNE À L'AIDE D'UN RÉSIDU INDUSTRIEL RICHE EN
MAGNÉTITE INCORPORÉ À UNE ÉMULSION «HUILE DANS EAU»**

**MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'ATMOSPHÈRE**

**PAR
ANTOINE BIANCHI**

AVRIL 2009

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je dois tout d'abord remercier M. Alfred Jaouich qui m'a ouvert les portes du département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère de l'Université du Québec à Montréal et qui a accepté d'être mon directeur de maîtrise.

Je remercie M. Philippe Giasson, président d'Enutech inc., qui m'a épaulé tout au long du projet et qui a su m'apporter son soutien autant pédagogique que financier.

Je remercie également M. Pierre Cayer de l'Institut des sciences de l'environnement de l'Université du Québec à Montréal pour sa contribution en ce qui a trait à l'apprentissage de la chromatographie en phase gazeuse et du «purge and trap».

Je dois également souligner l'apport de Mme Denise Fontaine et de M. Michel Préda, tous deux du département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère, quant aux analyses expérimentales qui sont au cœur du projet.

Enfin, je remercie le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour son soutien financier qui m'a été essentiel pour mener le projet à terme.

Ce mémoire est dédié à ma fille Anaïs et ma conjointe Maryse.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	viii
RÉSUMÉ	ix
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
REVUE DE LITTÉRATURE.....	3
1.1 Le perchloroéthylène (PCE) et le trichloroéthylène (TCE).....	3
1.2 Les contaminations au PCE et au TCE.....	4
1.3 Rémédiation <i>in situ</i> par «déchloration réductrice».....	5
1.4 La déchloration réductrice.....	7
1.4.1 La déchloration réductrice biologique.....	8
1.4.1.1 Les bactéries déhalogénatrices.....	11
1.4.1.2 <i>Dehalococcoides ethenogenes</i> 195 et conditions d'oxydo-réduction	12
1.4.2 La déchloration réductrice abiotique.....	13
1.4.2.1 La magnétite.....	15
1.4.3 La magnétite et son rôle dans la déchloration réductrice biologique	17
CHAPITRE II	
HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS	18
2.1 Principes de la rémédiation <i>in situ</i> des COVC à l'aide d'une émulsion.....	18
2.2 Émulsion «huile dans eau» et magnétite	19
2.2.1 La fraction «huile dans eau»	20
2.2.2 Les deux surfactants naturels.....	21
2.2.3 Les particules riches en magnétite	23
2.3 Objectifs	23

CHAPITRE III	
MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	25
3.1 Matériel	25
3.1.1 Particules riches en magnétite provenant d'un résidu industriel.....	25
3.1.2 L'émulsion «huile dans eau»	27
3.1.3 Eau contaminée au PCE et ses sous-produits de dégradation	29
3.2 Méthode analytique	33
CHAPITRE IV	
RÉSULTATS ET DISCUSSION	35
4.1 Résultats	35
4.1.1 La méthode analytique	35
4.1.2 Caractérisation du résidu industriel riche en magnétite	36
4.1.3 Particules DC et dégradation abiotique du PCE	38
4.1.4 L'émulsion DC25.....	38
4.1.5 L'eau contaminée au PCE.....	39
4.1.5 Évolution des concentrations de chloroéthylènes dans les réacteurs	42
4.1.5.1 Dégradation du PCE dans les réacteurs	42
4.1.5.2 Dégradation du TCE et du cis-DCE dans la série témoin	44
4.1.5.3. Évolution des concentrations de chloroéthylènes dans la série EM1.....	45
4.1.5.4 Évolution des concentrations de chloroéthylènes dans la série DC25.....	46
4.2 Discussion	47
4.2.1 Critiques sur la méthodologie expérimentale et recommandations	55
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	56
RÉFÉRENCES	58
BIBLIOGRAPHIE.....	59
APPENDICE A	
LES PARTICULES DC	64
APPENDICE B	
FABRICATION DE L'ÉMULSION.....	68

APPENDICE C	
PROCOLE D'ATTÉNUATION NATURELLE.....	71
APPENDICE D	
DÉGRADATION ABIOTIQUE DU PCE PAR L'ENTREMISE DE PARTICULES DC..	73
APPENDICE E	
MÉTHODE ANALYTIQUE.....	75

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation schématique d'une contamination aux LDNA.	5
Figure 2 : Déchloration séquentielle du PCE par hydrogénolyse	9
Figure 3 : Déchloration abiotique du PCE par dichloroélimination.....	14
Figure 4 : Illustration d'une micelle de type «huile dans eau»	22
Figure 5 : Résidu industriel brut.	26
Figure 6 : Particules DC vues au MEB.	27
Figure 7 : Saponification.....	28
Figures 8 et 9: Émulsion «huile dans eau» et émulsion finale avec particules DC.....	28
Figure 10 : Lieu du prélèvement d'eau contaminé.....	29
Figure 11 : Le «purge and trap» et le chromatographe à phase gazeuse.....	33
Figure 12 : pH et potentiel redox de l'eau selon la quantité de particules DC ajoutée.	37
Figure 13 : Mesures du pH et du potentiel redox des particules DC dans l'eau.	37
Figure 14 : Évolution des concentrations de PCE dans les réacteurs.....	42
Figure 15 : Évolution des concentrations de TCE et de cis-DCE dans la série témoin.	44
Figure 16 : Évolution des concentrations de chloroéthylènes dans la série EM1.	45
Figure A1 : Évolution du pH et du potentiel redox.....	66
Figure B1 : Savon #1 et #2 lors de la mise en bouteille; et après quelques jours de repos.....	68
Figure B2 : Émulsions #1Ba, #2Ba et #2Bb.	69

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Influence des particules DC sur le pH et le potentiel redox de l'eau.	37
Tableau 2 : Concentrations initiales de chloroéthylènes dans l'eau contaminée.	40
Tableau 3 : pH et potentiel d'oxydo-réduction finaux dans les différentes séries.	40
Tableau A1 : Composition minéralogique des particules DC.	64
Tableau A2 : Composition chimique des particules DC.	64
Tableau A3 : Comparaison minéralogique des particules DC.	65
Tableau A4 : Granulométrie des particules DC.	65
Tableau A5 : Analyses physico-chimiques des particules DC.	66
Tableau C1 : Potentiel d'atténuation naturelle de l'eau contaminée.	72
Tableau D1 : Concentrations finales des COV d'intérêt.	73
Tableau E1 : Conditions d'opération du P&T.	78
Tableau E2 : Conditions du CPG utilisées.	79
Tableau E3 : Liste des composés analysés et leur numéro CAS.	80
Tableau E4 : Liste des composés dans le standard interne et leur numéro CAS.	80
Tableau E5 : Liste des COV, standard interne, détecteur attitrés et temps de rétention.	81
Tableau E6 : Concentration des solutions d'étalonnage.	82
Tableau E7 : Pente et R2 de la méthode analytique.	84
Tableau E8 : Facteur de réponse moyen. Pourcentage de déviation standard de la méthode.	85
Tableau E9 : Limites de détection et de quantification de la méthode.	86
Tableau E10 : Domaines de linéarité de la méthode.	86

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

CEAEQ	Centre d'expertise en analyses environnementales du Québec
cis-DCE	cis-1,2-dichloroéthylène
COV	composé organique volatile
COVC	composé organique volatile chloré
CPG	chromatographe en phase gazeuse
CV	chlorure de vinyle
DC	particules riches en magnétite
DC25	émulsion contenant 25% de particules DC
DCA	dichloroéthane
DNAPL	<i>dense non aqueous phase liquid</i>
ECD	<i>electron capture detector</i>
EMI	émulsion biodégradable
FID	<i>flame ionisation detector</i>
HAC	hydrocarbure aliphatique chloré
kt	kilotonnes
LDNA	liquide dense non aqueux
MEB	microscope électronique à balayage
ppb	partie par milliard ($\mu\text{g/l}$)
P&T	<i>Purge and Trap</i>
PCE	perchloroéthylène ou tétrachloroéthylène
RSD	<i>relative standard deviation</i>
TCA	trichloroéthane
TCE	trichloroéthylène
trans-1,2-DCE	trans-1,2-dichloroéthylène
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

RÉSUMÉ

L'ère industrielle nous a laissé, en héritage, des contaminations environnementales graves avec lesquelles il nous faut composer aujourd'hui. Les contaminations au perchloroéthylène (PCE) et au trichloroéthylène (TCE) en sont parmi les plus courantes et les plus problématiques.

Les méthodes de rémediation traditionnelles axées sur la décontamination *ex situ* sont inefficaces pour ce type de situation. Cependant, le domaine de la rémediation *in situ* est en mesure de nous proposer des solutions concrètes et prometteuses. Étant récentes et encore au stade de développement, ces techniques environnementales sont appelées à évoluer. D'où ce projet de recherche.

Ainsi, nous savons qu'il est possible de dégrader le PCE et le TCE en utilisant le processus de «déchloration réductrice». Il s'agit entre autres d'injecter un «donneur d'électrons» dans la zone contaminée pour en accélérer la dégradation *in situ* des contaminants à travers des processus biologiques et/ou abiotiques.

Cette recherche s'articule autour de l'élaboration d'une émulsion capable d'accélérer le processus de «déchloration réductrice» du PCE et du TCE dans l'eau. Il s'agissait également de tester son efficacité sur de l'eau souterraine puisée à même un site contaminé au PCE dans la région de Montréal.

L'expérience a été effectuée en laboratoire sur une période de six mois. Les analyses ont nécessité la mise au point d'une méthode analytique faisant appel à un chromatographe à phase gazeuse couplé à un «purge and trap». Elle a permis de mesurer les concentrations de PCE, de TCE et autres composés issus de leur dégradation dans l'eau.

Les résultats ont démontré que l'émulsion que nous avons élaborée accélère grandement la dégradation du PCE et du TCE, et qu'elle pourrait constituer la base d'une méthode de rémediation *in situ* appliquée à ce type de contaminations.

Mots-clés : PCE, TCE, déchloration réductrice, rémediation *in situ*, magnétite.

INTRODUCTION

Le perchloroéthylène (PCE) et le trichloroéthylène (TCE) sont parmi les contaminants les plus répandus dans les pays industrialisés à l'heure actuelle. De par leur nature, leur toxicité et leur utilisation à grande échelle, ces substances - aussi appelées solvants chlorés - sont à l'origine de nombreuses contaminations environnementales persistantes dont l'impact est un véritable sujet de préoccupation.

Le PCE et le TCE sont abondamment employés depuis des décennies dans différents procédés industriels. Au Canada, des milliers de sites contaminés impliquant le sol ou l'eau souterraine sont dues à des déversements accidentels ou une manutention inadéquate de ces produits¹. Ces contaminations sont complexes à remédier et les techniques de décontamination traditionnelles sont souvent inadaptées à ces situations.

De nouvelles technologies environnementales offrent toutefois des solutions de plus en plus efficaces à ce problème. C'est le cas de la rémediation *in situ* des solvants chlorés par la dégradation impliquant des bactéries dites «déhalogénatrices» et/ou des particules de fer sous forme métallique ou ferreuse.

C'est dans cette optique que nous cherchons à créer un produit capable de dégrader le PCE et le TCE dans l'eau souterraine. Celui-ci contiendra des nutriments essentiels aux bactéries déhalogénatrices et des microparticules riches en magnétite provenant d'un résidu industriel, ce qui confère au projet un volet additionnel : la revalorisation d'une matière résiduelle. Ce dernier sujet ne sera toutefois que brièvement abordé.

1. Il existerait environ 30 000 sites contaminés au Canada. Le MDDEP estime quant à lui que les COV, dont le PCE et le TCE sont parmi les plus couramment rencontrés, comptent pour 24 % des contaminations au Québec. Ainsi, nous évaluons qu'il y aurait, grossièrement, plusieurs milliers de sites contaminés au Canada impliquant le PCE et/ou le TCE.

Le produit en question sera ensuite appliqué à un cas réel d'eau souterraine contaminée au PCE et son efficacité analysée en laboratoire à l'aide d'une méthode analytique approuvée par le centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) pour l'analyse de ce type de contaminants. Il s'agira en dernier lieu d'évaluer si le produit peut servir de base à une méthode de rémediation *in situ* appliquant le principe de développement durable.

Le mémoire est composé de quatre chapitres :

1. la mise en contexte, où sont exposées les connaissances actuelles sur les contaminations au PCE et au TCE, ainsi que le processus de «déchloration réductrice».
2. les hypothèses entourant la technique de rémediation *in situ* proposée ainsi que l'énoncé des objectifs.
3. la méthodologie, où les matériaux employés pour le projet sont décrits ainsi que la méthode analytique qui servira à évaluer l'efficacité de la solution proposée et l'atteinte des objectifs.
4. la présentation des résultats, la discussion et les critiques sur la méthodologie du projet.

CHAPITRE I

REVUE DE LITTÉRATURE

Le perchloroéthylène (PCE) et le trichloroéthylène (TCE) sont des substances toxiques à l'origine de contaminations complexes et préoccupantes. La rémédiation *in situ* en utilisant le principe de la «déchloration réductrice» se veut une solution pratique et facilement applicable sur le terrain. La déchloration réductrice est un processus de dégradation biologique et/ou abiotique du PCE et du TCE en milieu anaérobie. Certaines bactéries dites «déhalogénatrices» et certains métaux sous leur forme réduite, tel le fer métallique et/ou ferreux, peuvent catalyser les réactions qui mènent à la dégradation de ces contaminants toxiques. Le processus de dégradation serait particulièrement efficace lorsque les bactéries déhalogénatrices sont en présence de métaux réduits puisque ces derniers contribuent à créer des conditions d'oxydo-réduction favorables à ces bactéries.

1.1 Le perchloroéthylène (PCE) et le trichloroéthylène (TCE)

Le PCE et le TCE sont des hydrocarbures aliphatiques chlorés (HAC) de la famille des solvants chlorés éthyléniques – ou chloroéthylènes. Ces composés organiques volatils chlorés (COVC) sont aujourd'hui considérés comme étant potentiellement cancérogènes par le *U.S. Environmental Protection Agency* ou *USEPA*². Lorsque ces substances sont présentes dans l'eau, des concentrations de quelques µg/l suffisent à la rendre impropre à la consommation³.

2. Le USEPA considère qu'une exposition à long terme au TCE et au PCE, à des concentrations dépassant les limites pour l'eau potable, aurait des effets dommageables sur les reins, le foie et le système nerveux tout en augmentant les risques de cancer.

3. Les limites de concentrations du PCE et du TCE dans l'eau potable sont fixées à 5 µg/l par le USEPA.

Les solvants chlorés éthyléniques sont abondamment utilisés dans les pays industrialisés depuis les années '40. Malgré une utilisation décroissante, le PCE et le TCE sont toujours employés respectivement comme nettoyant dans l'industrie du nettoyage à sec et comme dégraissant dans plusieurs milieux industriels, tels l'aéronautique et l'industrie métallurgique. Ainsi en 1994, 11,6 kt de PCE et 3,0 kt de TCE ont été utilisés au Canada – dont 5,5 kt de PCE par l'industrie du nettoyage à sec⁴. Des déversements accidentels ou la manutention inadéquate de ces produits sont à l'origine de milliers de sites contaminés répertoriés au Canada. Les terrains dont le sol et/ou l'eau souterraine sont contaminés aux COVC sont très difficiles à restaurer à cause de la nature même de ces contaminants.

1.2 Les contaminations au PCE et au TCE

Le PCE et le TCE sont des liquides denses non aqueux (LDNA) ou *dense non aqueous phase liquid* (DNAPL) en anglais. C'est-à-dire qu'ils sont peu solubles dans l'eau et plus denses que celle-ci⁵. Lors d'un déversement, par exemple, les LDNA migrent par gravité à travers les pores du sol jusqu'à ce qu'ils atteignent une couche imperméable, tel l'argile ou certains rocs sains où ils constitueront la «phase libre» (figure 1).

Parfois située à des dizaines de mètres de profondeur, celle-ci devient un foyer de contamination à long terme puisque ces HAC ne se dissolvent que très lentement dans l'eau. Dans certains cas, cette phase dissoute, qui se disperse par diffusion et/ou selon le sens de l'écoulement de l'eau souterraine, peut créer des plumes de contamination s'étendant sur plusieurs kilomètres carrés⁶.

4. Selon Environnement Canada.

5. Les densités relatives du PCE et du TCE sont respectivement de 1.623 et de 1.465, et leurs solubilités dans l'eau respectivement de 150 mg/L et de 1100 à 1400 mg/L.

6. Selon l'inventaire des sites contaminés fédéraux (ISCF) du Secrétariat du Conseil du Trésor du Canada, l'étendue d'une contamination de l'eau souterraine au TCE à Valcartier, au Québec, serait de 525 hectares.

Les méthodes traditionnelles de rémédiation telles que le «dig and dump» (excavation et déménagement du sol contaminé) ou le «pump and treat» (pompage, traitement *ex situ* et réinjection de l'eau traitée *in situ*) sont donc inefficaces et très coûteuses dans ce cas-ci.

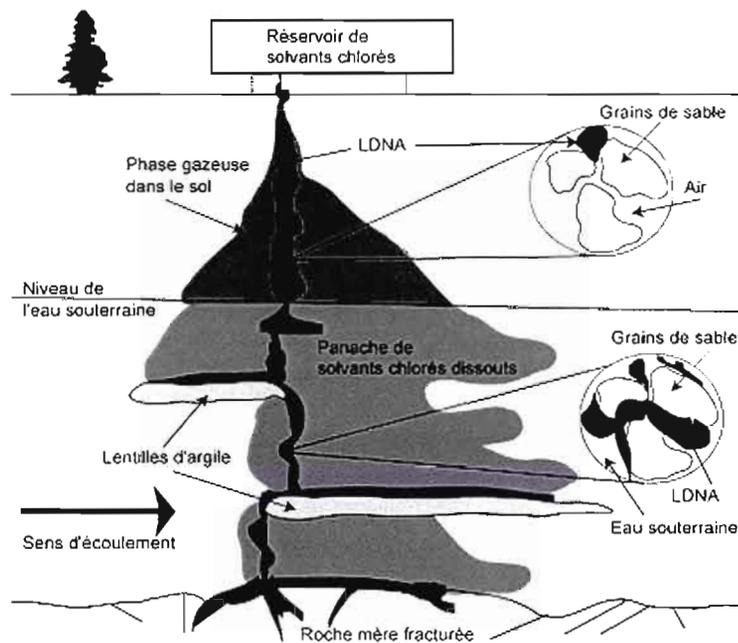


Figure 1 : Représentation schématique d'une contamination aux LDNA (Tiré de Sbaratto, 2005).

La solution repose plutôt sur une méthode de rémédiation *in situ* qui fait appel à la «déchloration réductrice», un processus de dégradation des solvants chlorés en milieu anaérobie. Notons que la rémédiation *in situ* est une technique de décontamination qui est effectuée sur les lieux même de la contamination.

1.3 Rémédiation *in situ* par «déchloration réductrice»

La rémédiation *in situ* par «déchloration réductrice» implique l'injection – ou l'introduction - de substances qui accélèrent la dégradation des contaminants dans le substratum d'un site contaminé (USEPA Office of Solid Waste and Emergency Response, 2008).

Ce type de rémédiation fait appel à la capacité d'«atténuation naturelle» de l'environnement et requiert un minimum d'intervention au niveau de la machinerie et de la main-d'œuvre. Ceci en fait une méthode de décontamination moins polluante et moins coûteuse que les techniques traditionnelles ce qui cadre bien avec la philosophie du développement durable.

La rémédiation *in situ* des chloroéthylènes implique la stimulation du processus de «déchloration réductrice» biologique et/ou abiotique.

La «déchloration réductrice» biologique des COVC est un phénomène connu depuis les années '80 et observé à plusieurs reprises sur des sites contaminés (Weidemeier *et al.*, 1998). Ce type d'«atténuation naturelle» requiert la présence de bactéries anaérobiques dites «déhalogénatrices», ainsi que de conditions géochimiques propices à la prolifération de celles-ci.

La «déchloration réductrice» abiotique fait appel à la capacité qu'ont certains métaux, sous leur forme réduite, de dégrader les COVC lorsqu'ils entrent en contact direct avec ceux-ci. Ainsi, le fer à valence zéro et, depuis peu, la magnétite sont employés lors de différents projets de rémédiation *in situ* en conjonction ou non avec les bactéries déhalogénatrices. Les sédiments riches en minéraux ferreux, tel que la pyrite, les sels d'hydroxydes ferreux/ferriques («green rust») et la magnétite, peuvent participer de façon active à la dégradation *in situ* des COVC (Lee et Batchelor, 2003).

Dans certains cas, toutes les conditions environnementales sont réunies pour que la contamination se résorbe d'elle-même et il suffira de s'en assurer en effectuant périodiquement des analyses chimiques de l'eau souterraine et/ou du sol (Weidemeier *et al.*, USEPA, 1998). On parlera dans ce cas d'«atténuation naturelle contrôlée». Toutefois, lorsqu'une intervention est nécessaire pour s'assurer de la décontamination *in situ* d'un site contaminé, on parlera plutôt d'«atténuation naturelle accélérée». Plusieurs types d'interventions sont possibles pour en arriver à la rémédiation *in situ* d'une contamination aux solvants chlorés :

- La «bioaugmentation» implique l'injection *in situ* d'une culture de bactéries déhalogénatrices lorsque celles-ci sont absentes d'un site ou que leur population est insuffisante.
- La «biostimulation» implique l'introduction de nutriments dans le milieu contaminé lorsque leur carence est une entrave à la prolifération des bactéries capables de biodégrader les COVC. Certains métaux, tels le fer, le titane et le zinc, sous une forme réduite, peuvent également générer de l'hydrogène gazeux (H₂) par hydrolyse en milieu anaérobique. L'hydrogène gazeux est un «donneur d'électrons» - notion qui sera expliquée plus loin – assimilable par ces bactéries.
- Les conditions biogéochimiques d'un milieu peuvent également être altérées de façon à stimuler le processus de «déchloration réductrice» à la suite de l'introduction de métaux réduits ou de matière organique.

La méthode de rémediation *in situ* dont il est question dans ce mémoire fait appel à une forme d'«atténuation naturelle accélérée» qui applique le principe de «biostimulation» tout en créant les conditions géochimiques propices à la biodégradation des COVC. Cette méthode de décontamination requiert l'injection d'un produit, sous forme d'émulsion, qui a toutes les qualités requises pour créer les conditions nécessaires à la «déchloration réductrice» dans le milieu contaminé.

1.4 La déchloration réductrice

La déchloration réductrice est un processus de dégradation chimique des COVC en milieu réducteur, exempt d'oxygène ou de nitrate (Weidemeier *et al.*, 1998). Les réactions biogéochimiques en cause nécessitent la présence d'un «donneur d'électrons», d'un «accepteur d'électrons» - les COVC dans ce cas-ci - et d'un catalyseur biologique ou abiotique qui assure le transfert d'électrons entre le «donneur» et l'«accepteur» d'électrons.

Ce transfert d'électrons provoque la perte graduelle d'atomes de chlore qui sont peu à peu remplacés par des atomes d'hydrogène dans les molécules du COVC. Cette dégradation progressive entraîne la création de différents sous-produits de moins en moins chlorés qui peuvent, dans certains cas, être plus toxiques et plus sévèrement réglementés que le contaminant d'origine⁷. Toutefois, lorsque la déchloration des chloroéthylènes est complète, le produit résultant est un gaz non-toxique pour l'environnement, tel l'éthylène.

La déchloration réductrice est dite «biologique» lorsque le transfert d'électrons est provoqué par l'activité métabolique de certaines bactéries et «abiotique» lorsqu'il est provoqué par des métaux sous forme réduite. En général, la présence de métaux réduits dans un environnement souterrain et relativement profond crée des conditions physico-chimiques favorables aux bactéries capables de dégrader les COVC ce qui accélère le phénomène de «déchloration réductrice biologique».

1.4.1 La déchloration réductrice biologique

La déchloration réductrice biologique est un processus de dégradation séquentielle des solvants chlorés provoqué par l'activité métabolique de certaines bactéries anaérobies ou par co-métabolisme - provoqué de façon fortuite par les enzymes de certaines bactéries qui n'en tirent aucun avantage (Moretti *et al.*, 2005).

L'activité métabolique de bactéries dites «déhalogénatrices» peut provoquer la déchloration réductrice des solvants chlorés. L'énergie qui est libérée lors du remplacement des atomes de chlore par les atomes d'hydrogène est alors assimilée par ces bactéries. Ce processus de biodégradation, qui s'avère être le plus efficace en ce qui a trait aux COVC, est alors nommé «halorespiration» ou «dehalorespiration».

7. Pour l'eau potable, la limite de teneur en chlorure de vinyle est fixée à 2 µg/l par le USEPA, alors qu'elle est de 5 µg/l pour le PCE et le TCE.

Le co-métabolisme est un processus chimique où les enzymes de certaines bactéries anaérobies participent de façon fortuite à la déchloration réductrice des solvants chlorés. Celui-ci ne leur procure ni avantage – le processus n’étant pas une source d’énergie pour elles - ni désavantage. Les diverses enzymes qui participent au co-métabolisme des solvants chlorés auraient en leur centre des atomes de métaux, tel le cobalt (vitamine B₁₂), le nickel (cofacteur F₄₃₀) ou le fer (hématine ou cytochromes) qui agiraient en tant que «donneurs d’électrons» au processus (van Eeckert et Schraa, 2001).

La biodégradation des chloroéthylènes se produit par hydrogénolyse, une réaction chimique où les atomes de chlore sont progressivement remplacés par des atomes d’hydrogène, ce qui entraîne la création de sous-produits de moins en moins chlorés (figure 2).

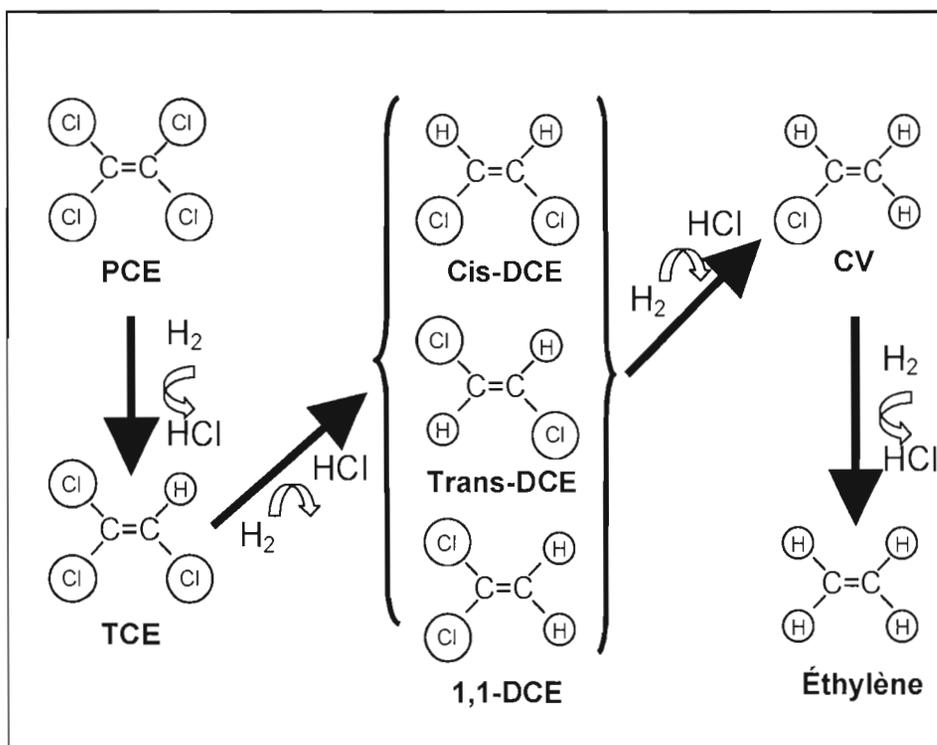


Figure 2 : Déchloration séquentielle du PCE par hydrogénolyse

(inspiré de Wiedemeier *et al.*, 1998).

En perdant un atome de chlore au profit d'un atome d'hydrogène, le PCE est transformé en TCE, qui est ensuite transformé en un des isomères du dichloroéthylène (DCE) - la plupart du temps, il s'agit du cis-DCE, transformé à son tour en chlorure de vinyle (CV). Pour finir, le CV est dégradé en éthylène ou en éthane, des hydrocarbures volatils non-toxiques.

Cependant, la biodégradation des chloroéthanés – une autre famille de solvants chlorés - implique parfois le processus de dichloroélimination (voir figure 3 plus loin) où deux atomes de chlore sont scindés de la molécule du COVC en même temps, alors qu'un lien additionnel entre les deux atomes de carbone est simultanément créé (Lorah *et al.*, 2003). Par le fait même, la molécule de chloroéthane devient un chloroéthylène, ce qui démontre l'importance de faire une analyse exhaustive de tous les types de contaminants organiques chlorés sur les sites qui sont contaminés aux COVC. L'hydrogénolyse n'est donc pas le seul mécanisme de biodégradation des COVC, mais le seul en ce qui a trait à la biodégradation des chloroéthylènes.

Plusieurs types de bactéries anaérobies ont la capacité d'effectuer une déchloration partielle du PCE et du TCE, mais rarement au-delà du cis-dichloroéthylène (cis-DCE) (Lu *et al.*, 2006). C'est ce qui explique l'accumulation et la persistance de cis-DCE sur certains sites contaminés aux COVC. Le phénomène est fréquent et se nomme «DCE stall» dans la littérature scientifique (Moretti, 2005 et U.S. Air Force, 2007). À l'heure actuelle, nous ne connaissons qu'un type de bactérie qui soit capable d'effectuer la déchloration complète de tous les chloroéthylènes: il s'agit de *Dehalococcoides ethenogenes* 195. Incidemment, ce type de bactérie nécessite un environnement fortement réducteur dont les conditions d'oxydo-réduction doivent idéalement être inférieures à -50 mV (Lu *et al.*, 2005).

Ainsi, la déchloration réductrice biologique implique un transfert d'électrons entre les «donneurs» et les «receveurs» d'électrons directement ou indirectement provoqué par l'activité microbiologique de certaines bactéries anaérobies dites «déhalogénatrices».

1.4.1.1 Les bactéries déhalogénatrices

Les bactéries déhalogénatrices nécessitent la présence de «donneurs d'électrons», tels l'hydrogène gazeux (H₂) ou l'acétate (CH₃COO⁻) (Moretti, 2005), alors que les solvants chlorés jouent le rôle d'«accepteurs d'électrons». Ces bactéries jouent le rôle de catalyseurs en ce qui a trait à la déchloration réductrice biologique puisqu'elles provoquent un échange d'électrons entre le «donneur» et le «receveur» d'électrons.

Il existe plusieurs types de bactéries déhalogénatrices qui soient capables de dégrader le PCE en TCE et parfois même en cis-DCE. Parmi celles-ci : *Dehalospirillum multivorans*, *Dehalobacter restrictus*, *Desulfuromonas* spp., *Enterobacter* spp., *Clostridium bifermentans*, *Sulfurospirillum* spp., *Desulfitobacterium* spp. et *Geobacter lovleyi* (Lorah *et al.*, 2003; Aulenta *et al.*, 2006; Duhamel et Edwards, 2007). Toutefois, il n'y a qu'un seul type de bactérie connue qui puisse en effectuer la déchloration complète, c'est-à-dire du PCE jusqu'au stade de l'éthylène: il s'agit de *Dehalococcoides* spp, une bactérie pour laquelle les conditions d'oxydo-réduction optimales se situent au niveau de la méthanogénèse (<-200mV) (Moretti, 2005; Aulenta *et al.*, 2006).

Ainsi, plusieurs cas sont répertoriés où des sites contaminés au PCE montrent des évidences de déchloration réductrice biologique, mais où il y a accumulation de cis-DCE sans dégradation de celui-ci - i.e. «DCE stall». Celui-ci est un indice de l'absence de *Dehalococcoides* spp. (Moretti, 2005) ou encore de l'absence de conditions biogéochimiques adéquates à la prolifération de cette dernière. Par le fait même, la présence de CV est en général un indice de la présence de *Dehalococcoides* spp..

Parmi celles-ci, *Dehalococcoides ethenogenes* 195 est la souche la plus efficace en ce qui a trait à la biodégradation des COVC. L'activité métabolique de cette dernière est responsable de la biodégradation du PCE jusqu'au stade du CV. Celui-ci est toutefois transformé en éthylène par co-métabolisme (Moretti, 2005). La transformation du CV, le plus toxique des chloroéthylènes, est souvent l'étape la plus lente du processus de déchloration réductrice du

PCE et du TCE (Aulenta *et al.*, 2006). Il est d'ailleurs courant de constater une accumulation de cis-DCE et de CV sur des sites faisant l'objet de rémediation *in situ* à l'aide de bactéries déhalogénatrices.

D'autres types de *Dehalococcoides*, tels *Dehalococcoides* BAV1, *Dehalococcoides* FL2 et *Dehalococcoides* VS peuvent également biodégrader les chloroéthylènes, sauf qu'elles doivent toutes faire appel au co-métabolisme à une étape ou à l'autre de la déchloration réductrice (Aulenta *et al.*, 2006).

1.4.1.2 *Dehalococcoides ethenogenes* 195 et conditions d'oxydo-réduction

Il est généralement admis que la déchloration réductrice biologique du PCE et du TCE est possible dans n'importe quel environnement anaérobie, même si le processus augmente en efficacité avec la diminution du potentiel d'oxydo-réduction. La déchloration réductrice du cis-DCE et du CV nécessite toutefois des conditions de réduction des sulfates (<0 mV) ou de méthanogénèse (<200 mV) (Moretti, 2005).

Les bactéries *Dehalococcoides ethenogenes* 195 croissent justement dans les environnements très réducteurs (<-50 mV) (Lu *et al.*, 2006) - se situant préférentiellement au niveau de la réduction des sulfates et même de la méthanogénèse. Ainsi, il y a une corrélation négative entre la présence de cette bactérie et la présence d'oxygène ou de nitrate dans un milieu donné. Ce type de bactérie est dit hydrogénotrophe puisqu'il nécessite la présence d'hydrogène gazeux (H₂) - le «donneur d'électrons». Cependant, un excès de H₂ avantagerait les bactéries méthanogènes compétitrices au détriment de *Dehalococcoides ethenogenes* 195 (Sung *et al.*, 2006).

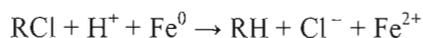
Lorsqu'assez élevées, les concentrations de solvants chlorés ont un impact négatif sur la plupart des types de bactéries. Ainsi, un environnement fortement réducteur, contaminé aux solvants chlorés et ayant des concentrations suffisantes de H₂ avantagerait *Dehalococcoides ethenogenes* 195 au détriment des bactéries compétitrices.

Notons par ailleurs que la présence d'une communauté mixte de bactéries augmenterait l'efficacité du processus de déchloration réductrice biologique (Duhamel and Edwards, 2007).

Les bactéries déhalogénatrices ont la capacité de biodégrader la fraction dissoute des solvants chlorés présente dans la «plume de contamination», mais pas la «phase libre» qui est considérée comme étant réfractaire à la biodégradation. Toutefois, celle-ci se dissout plus rapidement lorsqu'il y a biodégradation de la phase dissoute proximale (Moretti, 2005).

1.4.2 La déchloration réductrice abiotique

La déchloration réductrice abiotique est un processus de dégradation des COVC lorsqu'ils entrent en contact avec certains métaux sous leur forme réduite, tels Fe^0 , Fe^{2+} , Zn^0 ou Ti^{3+} . Ceux-ci jouent alors le rôle de catalyseurs et parfois même de «donneurs d'électrons» (Zhang et Elliott, 2006) selon la formule suivante :



Le processus implique la dichloroélimination (figure 3) - lorsqu'il y a un échange direct d'électrons entre le métal réduit et le COVC - ou encore l'hydrogénolyse, comme pour la déchloration réductrice biologique (voir figure 2). Dans ce dernier cas, l'hydrogène gazeux (H_2) joue le rôle de «donneur d'électrons» et le métal réduit sert de catalyseur à la réaction, assurant le transfert d'électrons entre le H_2 et les COVC.

La dichloroélimination des chloroéthylènes implique que ces molécules perdent deux atomes de chlore en même temps tout en créant une liaison additionnelle entre les atomes de carbone. Ceci génère des sous-produits instables, des chloroacétylènes, qui se transforment rapidement en acétylène, un hydrocarbure non-chloré (Lee and Batchelor, 2002) (figure 3).

Étant un hydrocarbure instable, l'acétylène est rapidement transformé en éthylène et/ou en éthane. Sa présence est donc temporaire et sa quantification précise relativement compliquée même si elle est un indice de «déchloration réductrice» abiotique des chloroéthylènes.

La déchloration réductrice abiotique nécessite donc la présence de métaux réduits, tels le fer zérovalent (Fe^0) ou le fer ferreux (Fe^{2+}), ainsi qu'un contact direct entre ceux-ci et les COVC. La réaction provoque la réduction du contaminant – soit la perte d'atomes de chlore - ainsi que l'oxydation du métal qui y perd ses électrons libres.

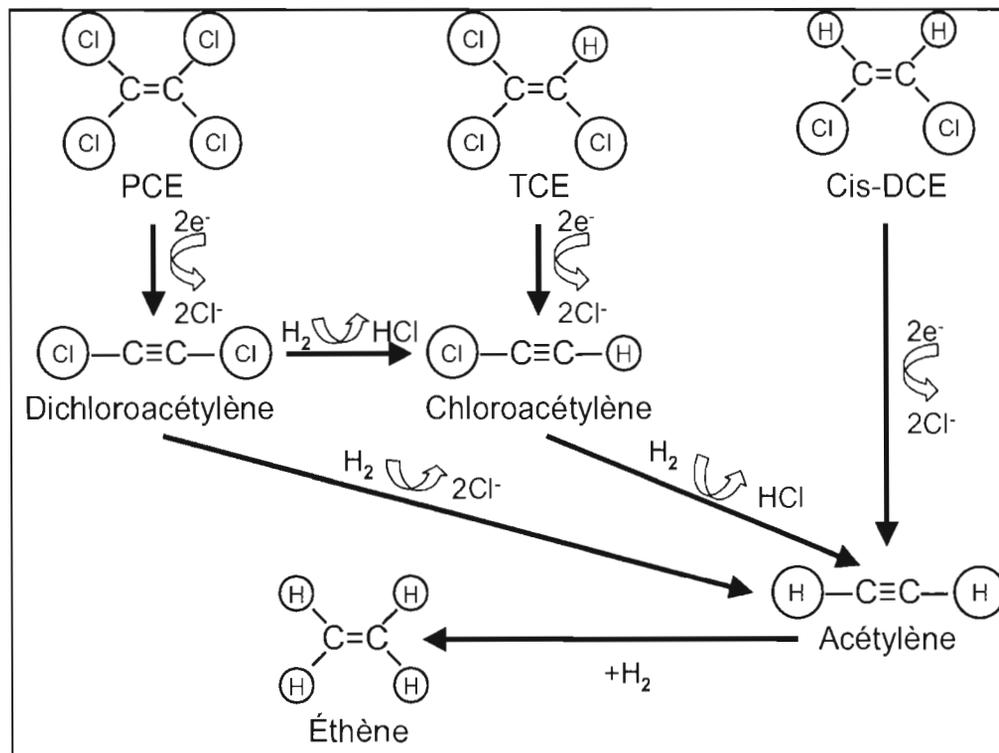


Figure 3 : Déchloration abiotique du PCE par dichloroélimination (adapté de Lee and Batchelor, 2004).

C'est ainsi que le fer zérovalent est utilisé depuis le milieu des années '90 pour effectuer la dégradation *in situ* des solvants chlorés (Zhang and Elliott, 2006). L'utilisation de certains minéraux qui contiennent du fer ferreux, tel la magnétite, est de plus en plus étudiée et serait plus efficace selon certains auteurs (Noubactep, 2006).

minéraux qui contiennent du fer ferreux, tel la magnétite, est de plus en plus étudiée et serait plus efficace selon certains auteurs (Noubactep, 2006).

1.4.2.1 La magnétite

Les propriétés réductrices de la magnétite sont bien connues et celles-ci sont mises à profit lors de différents contextes de contamination comme pour les métaux lourds par exemple. Le chrome, lorsqu'il est sous la forme hexavalente, est toxique et très mobile dans l'eau souterraine. Toutefois, lorsqu'il entre en contact avec la magnétite, il est réduit en chrome trivalent, beaucoup moins mobile et toxique que le premier (Kendelewicz *et al.*, 2000).

Pour la même raison, la magnétite est de plus en plus utilisée dans un contexte de rémediation *in situ* pour les contaminations aux solvants chlorés. Ce minéral de la famille des spinelles est composé de fer sous deux formes d'oxydation différentes, soit les formes ferrique (Fe^{3+}) et ferreuse (Fe^{2+}). La formule chimique de la magnétite est Fe_3O_4 , mais pourrait aussi bien être exprimée sous la forme $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. C'est-à-dire qu'un tiers des atomes de fer dans la magnétite sont sous la forme ferreuse. Le couple redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y est donc présent et jouerait un rôle similaire - et peut-être même plus efficace - que le fer zérovalent en ce qui a trait au transport d'électrons (Noubactep, 2006). Soit entre le «donneur» et le «receveur» d'électrons.

La structure cristalline de la magnétite, dite «spinnelle inversée» lui confère également des propriétés intéressantes. Les atomes de fer dont le degré d'oxydation est inférieur (Fe^{2+}) sont piégés à l'intérieur de la structure minéralogique de la magnétite, d'où le vocable «inversée» puisque contraire aux autres membres de la famille des spinelles. La magnétite est formée d'une alternance de tétraèdres d'oxydes ferriques sur sa surface extérieure et d'octaèdres formés d'une association d'oxydes ferreux/ferriques à l'intérieur. Des électrons sont donc «piégés» à l'intérieur de la structure de la magnétite et sont susceptibles de participer à diverses réactions. Les couches extérieures de la magnétite - et de tout oxyde de métal comme l'hématite par exemple - sont également responsables du phénomène d'hydrolyse de l'eau créant ainsi des hydroxydes plus ou moins stables à la surface du minéral (Kendelewicz

et al., 2000) et de l'hydrogène. La surface de la magnétite est également caractérisée par un phénomène de «protonation» (ions hydrogène (H^+) qui y sont adsorbés) en milieu acide (Rustad, J. *et al.*, 2003).

La déchloration réductrice à l'aide de magnétite implique nécessairement un contact entre les sites réactifs de celle-ci et les molécules de COVC. Ces sites réactifs sont constitués de défauts structuraux (Lee and Batchelor, 2002a) ou encore de produits de corrosion sur les couches extérieures, celles-ci formant un enchevêtrement de particules complexe (Noubactep, 2006). Les mécanismes de déchloration des COVC à l'aide de magnétite impliquent donc un transfert d'électrons provenant du Fe^{2+} qui doivent parvenir jusqu'au contaminant.

Les COVC peuvent également être dégradés par co-précipitation. Lors de la co-précipitation de ces contaminants, les molécules sont emprisonnées par la structure poreuse à la surface de la magnétite et peuvent y être réduites par les atomes ou molécules d'hydrogène qui y sont adsorbés (Noubactep, 2006).

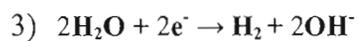
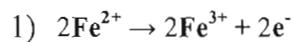
La constante de cinétique du TCE, en ce qui a trait à la déchloration réductrice, serait supérieure aux autres chloroéthylènes, suivie en ordre décroissant par le PCE, le CV et le cis-DCE (Lee and Batchelor, 2002a). Le TCE serait donc le chloroéthylène le plus susceptible d'être dégradé par la magnétite et à l'inverse, le cis-DCE serait le moins susceptible d'être dégradé de cette façon. Toutefois, il a récemment été démontré que la magnétite était responsable de la dégradation du cis-DCE dans une plume de contamination avec une efficacité comparable à celle des bactéries déhalogénatrices (Ferrey et Wilson, 2002).

Notons également que la réactivité de la magnétite augmente avec l'ajout de fer ferreux dissous, une situation qui peut parfois être provoquée de façon naturelle par la réduction bactérienne du fer ferrique par *Geobacter metallireducens* par exemple (Lee and Batchelor, 2002a).

En somme, la magnétite peut directement participer à la dégradation abiotique des COVC, mais son influence sur les conditions physico-chimiques du milieu a également un impact

1.4.3 La magnétite et son rôle dans la déchloration réductrice biologique

Dans un premier temps, l'(hydr)oxydation du fer ferreux présent dans les défauts de la structure de la magnétite génère des électrons (1) qui contribuent à épuiser l'oxygène dissous du milieu saturé (2). Ensuite, dans un environnement libre d'oxygène, la corrosion de ce fer ferreux génère de l'hydrogène gazeux (H₂) (Rosenthal *et al.*, 2003 et Noubactep, C., 2006) par hydrolyse de l'eau (3).



Comme nous l'avons vu précédemment, l'hydrogène gazeux (H₂) est un «donneur d'électrons» essentiel aux bactéries capables de déchloration réductrice biologique puisqu'elles sont hydrogénotrophes pour la plupart.

La magnétite a donc la capacité de créer un environnement souterrain réducteur tout en y générant de l'hydrogène gazeux qui contribue aux conditions physico-chimiques essentielles aux bactéries déhalogénatrices.

CHAPITRE II

HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS

La méthode de rémediation *in situ* proposée dans ce mémoire fait appel à une forme d'«atténuation naturelle accélérée» où la déchloration réductrice du PCE et du TCE serait stimulée à la suite de l'injection d'une émulsion organo-minérale dans le milieu contaminé. Constituée d'une émulsion «huile dans eau» avec un ajout de microparticules de magnétite, celle-ci a toutes les qualités requises pour créer les conditions géochimiques propices à la biostimulation des bactéries déhalogénatrices et possiblement pour dégrader les COVC de façon abiotique. Ainsi, l'objectif du projet est de créer la dite émulsion organo-minérale en laboratoire, de la tester sur un cas réel de contamination au PCE et de se doter d'une méthode analytique qui permette de valider les résultats.

2.1 Principes de la rémediation *in situ* des COVC à l'aide d'une émulsion

La rémediation *in situ* des COVC requiert la présence d'un catalyseur abiotique ou de bactéries anaérobiques dites «déhalogénatrices», ainsi que de conditions géochimiques propices à la prolifération de celles-ci.

Puisque nous chercherons à accélérer le processus de déchloration réductrice biologique par l'entremise de bactéries déhalogénatrices indigènes – celles qui sont déjà présentes dans l'eau contaminée qui servira de médium lors des expériences - , il s'agira principalement de «biorémediation *in situ*».

Le problème principal de la biorémediation *in situ* est la création de sous-produits de dégradation pouvant être plus toxiques que le contaminant d'origine (Weidemeier *et al.*, 1998). Le chlorure de vinyle (CV) est le plus toxique des chloroéthylènes et aussi le plus

difficile à biodégrader par l'entremise de *Dehalococcoides ethenogenes* 195 (Moretti, 2005).

Il est donc impératif de s'assurer que les conditions géochimiques d'un environnement souterrain contaminé soient propices à la déchloration réductrice biologique avant de procéder à la biorémediation *in situ*. Il faut éviter que des sous-produits de dégradation du COVC d'origine, tels le cis-DCE ou le CV, ne soient laissés en héritage.

Un protocole d'évaluation de l'atténuation naturelle a été élaboré par le USEPA (Weidemeier *et al.*, 1998) à cet effet. Celui-ci permet de vérifier si les conditions physico-chimiques de l'environnement souterrain sont propices à la déchloration réductrice biologique et s'il y a des évidences de biodégradation anaérobie des solvants chlorés dans le milieu contaminé. L'analyse des paramètres physico-chimiques d'intérêt est donc une condition *sine qua none* à l'utilisation de la biorémediation *in situ* et le protocole permet de mieux encadrer son utilisation.

Ainsi, suite à l'évaluation du potentiel d'atténuation de l'eau souterraine contaminée au PCE, nous chercherons à analyser l'applicabilité et l'efficacité d'une émulsion qui aura les propriétés recherchées pour accélérer la dégradation des chloroéthylènes.

2.2 Émulsion «huile dans eau» et magnétite

L'émulsion qui servira à stimuler la dégradation du PCE dans l'eau souterraine contaminée sera de type «huile dans eau» dans laquelle seront incorporées des particules micro et sub-micrométriques riches en magnétite provenant d'un résidu industriel.

Cette émulsion sera à la fois un support biologique pour les bactéries capables de biodégrader les COVC et un catalyseur capable de provoquer la dégradation abiotique de ces contaminants. De plus, l'émulsion aura une influence favorable sur les paramètres physico-chimiques du milieu souterrain ce qui devrait accélérer le processus de déchloration réductrice.

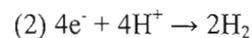
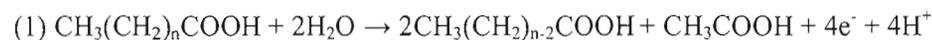
La fraction «huile dans eau» servira de nutriments et de «donneurs d'électrons» pour les bactéries déhalogénatrices. Les particules de magnétite dans l'émulsion auront surtout une influence favorable sur les conditions géochimiques du milieu même si elles peuvent également dégrader les COVC par déchloration réductrice abiotique lors d'un contact direct.

2.2.1 La fraction «huile dans eau»

Cette émulsion à base d'huile de soja est obtenue en mélangeant l'huile avec de l'eau et deux surfactants naturels qui assurent la stabilité du mélange.

L'utilisation d'émulsions à base d'huile végétale est de plus en plus utilisée dans le domaine de la biorémediation *in situ* des contaminations aux solvants chlorés. Elle présente plusieurs avantages sur les nombreux autres composés organiques utilisés dans ce contexte, tels le lactate, l'éthanol, différents sucres et autre (AFCEE, 2007). Les avantages étant :

- la viscosité du produit qui permet de bien cibler la zone contaminée sans être rapidement déplacé par l'écoulement de l'eau souterraine. Ceci permet entre autre de créer des barrières réactives biologiques qui seront plutôt statiques dans l'espace souterrain.
- que la biodégradation de l'huile en milieu anaérobique est plutôt lente et génère des «donneurs d'électrons» de façon soutenue limitant ainsi le nombre d'applications nécessaires. Ces «donneurs d'électrons» - sous forme d'hydrogène gazeux (H₂) - sont essentiels au processus de déchloration réductrice biologique. Le processus peut être représenté par les formules suivantes (Lalman et Bagley, 2000):



L'activité microbienne entourant la biodégradation de l'huile est responsable de l'épuisement de l'oxygène et éventuellement des autres «accepteurs d'électrons», tels les nitrates, ce qui rend le milieu souterrain de plus en plus réducteur. L'utilisation d'huile sert donc avant tout à créer les conditions anaérobiques nécessaires à la déchloration réductrice biologique.

De plus, l'huile est une source de carbone, nécessaire à toute population microbienne, et sa lente biodégradation génère des «donneurs d'électrons» (H_2) à long terme pour les bactéries déhalogénatrices. Ainsi, elle sert également de support biologique pour celles-ci.

Constituée en partie d'huile, l'émulsion a la capacité d'absorber les solvants chlorés lipophiles qui sont dans la phase dissoute agissant ainsi comme une éponge (AFCEE, 2007). De plus, les deux surfactants naturels de l'émulsion permettent la mise en suspension d'une partie de la «phase libre» – considérée comme étant non-biodégradable - et ainsi en accentuer la dissolution. Celle-ci devient alors disponible aux bactéries déhalogénatrices.

Cette émulsion permet donc d'attaquer la phase libre de la contamination tout en confinant le panache qui en résulte.

2.2.2 Les deux surfactants naturels

Deux surfactants sont présents dans l'émulsion : soit un surfactant alimentaire et une saponification composée d'eau, d'huile de soja et d'hydroxyde de sodium (NaOH). Les surfactants sont principalement utilisés en tant qu'émulsifiants favorisant l'homogénéité et la stabilité de l'émulsion.

Les surfactants sont des composés amphiphiliques ayant une «tête» hydrophile et une «queue» hydrophobe leur permettant de créer des liens entre l'eau et l'huile de soja dans ce cas-ci. Des micelles ou micro-gouttelettes d'huile entourées de surfactants sont ainsi créées et forment ensemble un produit émulsifié homogène.

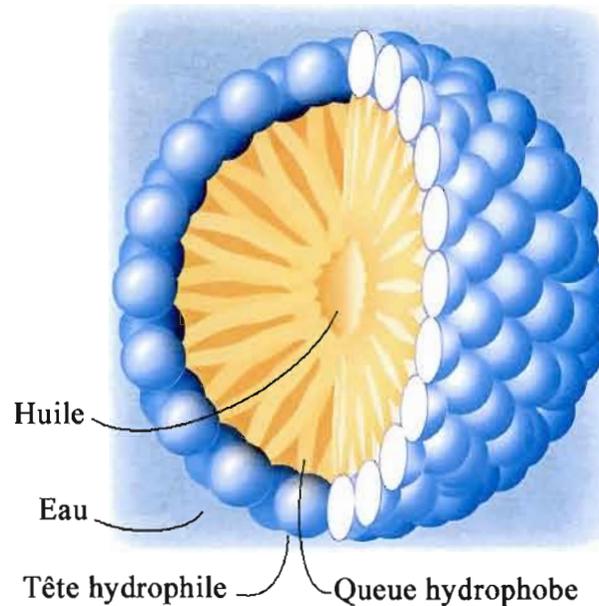


Figure 4 : Illustration d'une micelle de type «huile dans eau» (tiré de Sbaratto, 2005)

La saponification est formée d'une longue queue carbonée, non-polaire et lipophile, ainsi qu'une tête anionique et hydrophile formée de carboxylate (COO^-).

Le surfactant alimentaire est constitué de molécules complexes dont la forme est non-linéaire, mais plutôt hélicoïdale. Il est formé d'une longue chaîne carbonée, non-polaire et lipophile, qui est parsemée de plusieurs têtes hydrophiles formées d'anions OH^- .

Les surfactants contribuent également à accélérer la solubilisation de la phase libre ou LDNA (Shin *et al.*, 2008) et la rendre disponible aux microorganismes.

Notons également que la biodégradation de ces deux surfactants naturels agit favorablement sur la déchloration réductrice biologique en contribuant à créer des conditions anaérobiques dans le milieu souterrain – suite à leur biodégradation - et en générant des «donneurs d'électrons» (H_2) selon le même principe que l'huile (voir formules 1 et 2, partie 2.2.1).

2.2.3 Les particules riches en magnétite

Un résidu industriel composé de particules micro et sub-micrométriques riches en magnétite sera incorporé à l'émulsion «huile dans eau». Ces particules modifieront favorablement le milieu en le rendant plus réducteur et en générant de l'hydrogène gazeux (H₂) par hydrolyse.

Comme nous l'avons déjà vu, les particules riches en magnétite peuvent également dégrader les chloroéthylènes de façon abiotique lors d'un contact direct avec les COVC.

Or le problème est le suivant : tout comme le fer à valence zéro, la magnétite étant polaire a beaucoup plus d'affinités avec l'eau qu'avec les solvants chlorés qui sont lipophiles, mais peu de chances d'entrer en contact direct avec ceux-ci pour en effectuer la déchloration réductrice abiotique (Noubactep, 2006).

Pour cette raison, lors de l'élaboration de l'émulsion, nous chercherons à emprisonner ces particules ferrugineuses dans les micelles formées de microgouttelettes d'huile de soja et entourées des surfactants. Le but étant de favoriser le contact direct entre les particules et les solvants chlorés lipophiles.

2.3 Objectifs

L'objectif principal du projet est de créer une émulsion «huile dans eau» enrichie de magnétite qui soit capable d'accélérer la dégradation du PCE et du TCE dans l'eau souterraine.

Dans un premier temps, il s'agira de développer une méthode analytique qui soit fiable en ce qui a trait à l'analyse des concentrations de composés organiques volatiles chlorés (COVC) dans l'eau.

Deuxièmement, nous ferons la caractérisation d'un résidu industriel riche en magnétite afin d'évaluer s'il peut être utilisé dans un contexte de rémediation *in situ* ciblant la dégradation des COVC. Ceci dans le but de trouver une avenue de valorisation pour cette matière résiduelle.

Troisièmement, nous devons élaborer une émulsion organo-minérale de type «huile dans eau» avec de la magnétite d'origine industrielle qui ait une stabilité acceptable et des caractéristiques propices à la dégradation du PCE et du TCE.

Et finalement, il s'agira de tester l'efficacité de l'émulsion quant à la décontamination de l'eau souterraine qui sera puisée à même un site pollué au PCE. Le but recherché étant de déterminer si le produit en question peut constituer la base d'une technique de rémediation *in situ*.

Les résultats obtenus devraient nous permettre de mieux comprendre les mécanismes entourant la dégradation des COVC dans un tel contexte ainsi que les améliorations possibles en ce qui a trait à l'émulsion et la méthode analytique.

CHAPITRE III

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Tout d'abord, il est nécessaire de créer l'émulsion organo-minérale qui devrait permettre d'accélérer la dégradation des chloroéthylènes en milieu anaérobique. La partie minérale de l'émulsion, provient d'un résidu industriel riche en magnétite. Celui-ci est caractérisé de façon exhaustive afin de s'assurer qu'il respecte tous les critères environnementaux applicables sur le terrain. La partie organique de l'émulsion qui servira de substrat biologique est ensuite élaborée suite à une série d'essais. L'efficacité de l'émulsion finale est testée sur un cas réel d'eau souterraine contaminée au PCE. L'expérience se déroule dans des réacteurs de 500 ml remplis de cette eau souterraine contaminée dans laquelle est ajoutée 0,5 g de l'émulsion organo-minérale. Une méthode analytique respectant toutes les recommandations de la CEAEQ et impliquant l'usage d'un chromatographe à phase gazeuse couplé à un «purge and trap» est mise au point. Celle-ci sert à mesurer les concentrations des différents chloroéthylènes dans les réacteurs dont les analyses à des moments précis permettront d'évaluer l'efficacité de l'émulsion.

3.1 Matériel

3.1.1 Particules riches en magnétite provenant d'un résidu industriel

Le résidu industriel provient d'une aciérie de la région de Sorel, au Québec. Il est composé de particules ferrugineuses, de taille micro et sub-micrométriques (voir appendice A.4.) Celles-ci sont recueillies lors de la dernière étape de fabrication de l'acier lorsque le fer est en fusion et recouvert de laitier, un produit qui sert à créer un surnageant qui isole le fer en fusion de l'atmosphère ambiante. Ces particules sont créées lors de la condensation des vapeurs d'acier en fusion et/ou lorsque des gouttelettes en fusion sont éjectées à l'extérieur des cuves. Étant recueillies par le dépoussiéreur central de l'aciérie, ces particules porteront le nom de «**particules DC**» dans le cadre du projet.



Figure 5 : Résidu industriel brut.

Les particules DC ont une composition minéralogique fortement dominée par les oxydes de fer, mais contiennent également des minéraux alcalins caractéristiques du laitier (Ca(OH)_2 , CaCO_3 ...).

Une analyse minéralogique par diffractométrie à rayons X (DRX) révèle qu'elles sont constituées à 79% d'oxydes de fer, soit de magnétite et d'hématite (Appendice A.1.). Les observations au microscope à balayage électronique (MEB) nous ont permis de constater que les particules sphériques (figure 6) sont composées d'oxydes de fer et qu'elles sont entourées d'une fine matrice de minéraux calciques et sodiques. Ceci explique l'alcalinité élevée du résidu industriel (pH de 13,47).

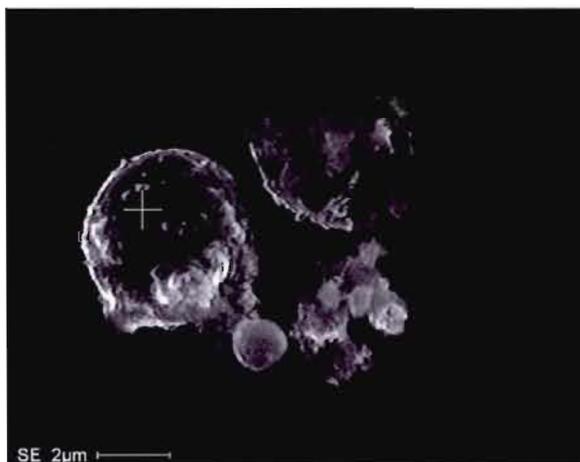


Figure 6 : Particules DC vues au MEB.

Ce résidu industriel est classé «minier» par le Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP). Cinq tests environnementaux (Appendice A.6.) seront effectués sur le résidu afin de s'assurer qu'il respecte les normes environnementales du Québec pour l'utilisation qui en sera faite dans le cadre de ce projet.

La coloration de l'eau due à l'emploi de particules riches en fer sera également un facteur à considérer dans le cadre du projet. En ce sens, des observations qualitatives sur la couleur de l'eau dans les réacteurs seront brièvement décrites dans la partie «résultats».

3.1.2 L'émulsion «huile dans eau»

L'émulsion finale est composée de particules DC enrobées d'huile de soja et de surfactants formant des micelles dans l'eau. Il est nécessaire de trouver une recette qui permette de créer une émulsion stable tout en sachant que les particules DC sont magnétiques et ont tendance à s'agglutiner ensemble dans un milieu aqueux.

La première étape est de créer une saponification ayant une stabilité acceptable et qui servira d'émulsifiant – et de surfactant - lors de la fabrication de l'émulsion. Cette saponification est

obtenue en mélangeant de l'eau du robinet, de l'huile de soja de marque «Crisco» et de l'hydroxyde de sodium (NaOH à 50%).



Figure 7 : Saponification (bouteille de droite).

Une émulsion de type «huile dans eau» est ensuite formulée à partir, d'eau du robinet, d'huile de soja, de la saponification élaborée précédemment et du surfactant alimentaire. L'émulsion devra avoir la consistance et la stabilité requises pour garder les particules DC isolées et en suspension.



Figures 8 et 9: Émulsion «huile dans eau» et émulsion finale avec particules DC.

Une fois l'émulsion élaborée, on y ajoute les particules DC (Appendice B : ajout des particules DC à l'émulsion #2Bb). Celles-ci compteront pour 25 % du poids de l'émulsion. Soit, une proportion qui permet de maximiser l'effet des particules DC sur les conditions d'oxydo-réduction tout en donnant à l'émulsion une texture adéquate.

3.1.3 Eau contaminée au PCE et ses sous-produits de dégradation

L'eau souterraine contaminée a été puisée dans un puits d'observation avec un tube à clapet («bailer») muni d'un embout spécial pour éviter le dégazage des COVC. L'échantillonnage a été fait en hiver nécessitant le déneigement du puits. Le site est localisé sur l'Île de Montréal et a été contaminé au PCE suite à un déversement accidentel.



Figure 10 : Lieu du prélèvement d'eau contaminé.

Plusieurs paramètres physico-chimiques de l'eau seront caractérisés afin d'évaluer le potentiel d'atténuation naturelle de celle-ci selon le protocole du potentiel d'atténuation naturelle de l'USEPA (voir l'appendice C).

Par ailleurs, une analyse à la diffractométrie à rayons X révèle que les sédiments fins présents dans l'eau souterraine sont surtout constitués d'albite, quartz, feldspaths alcalins, amphibole, dolomite et calcite – ce qui explique son pH plutôt alcalin (7,2).

L'expérience principale consistera donc à mesurer l'efficacité de l'émulsion – élaborée dans le cadre de cette recherche - sur l'eau contaminée et sera effectuée en laboratoire dans des réacteurs appropriés pour ce type d'expérience.

3.1.4 Les réacteurs

Des bouteilles de 500 ml en verre ambré de type boston serviront de réacteurs. Celles-ci sont munies d'un bouchon avec un sceau intérieur en téflon. Trois séries de tests seront effectuées simultanément sur l'eau contaminée au PCE:

- Une des séries sera constituée de l'eau contaminée, précédemment décrite, dans laquelle sera ajouté 0,5 g de l'émulsion avec les particules DC. Puisque l'émulsion contient 25 % de ces particules (% en poids), celle-ci sera appelée **DC25**.
- Une autre série de réacteurs sera constituée d'eau contaminée avec un ajout de 0,375 g de l'émulsion «huile dans eau» mais SANS les particules DC. Soit la même quantité d'émulsion que dans la série DC25 (0,5 g – 0,125 g de particules DC). Cette série sera appelée **EM1**.
- La troisième série sera uniquement constituée d'eau contaminée et servira de témoin.

* Le but du projet étant de créer une émulsion qui sera injectée dans la zone contaminée, nous n'avons pas créé de série dans laquelle seule les particules de magnétite seraient ajoutées à l'eau contaminée. Les propriétés de ces particules ne s'y prêtent tout simplement pas. Ainsi, lorsqu'elles sont submergées dans l'eau, elles ont tendance à s'agglomérer et former des sphérules qui vont parfois flotter à la surface. Leur injection dans un milieu souterrain serait donc ardue, voire impraticable.

Pour ce qui est de la série **DC25**, nous avons choisi d'ajouter l'émulsion dans une proportion de 1 : 1000 (0,5 g/500 ml). Celle-ci ayant été calculée selon les recommandations de l'industrie lors d'une expérience de même type (Sbaratto, 2005). Lors de tests physico-chimiques supplémentaires sur de l'eau distillée, nous avons déterminé que les particules DC, dans une proportion de 1 : 4000, permettaient de faire baisser le potentiel redox d'environ 175 mV. Puisque les conditions d'oxydo-réduction de l'eau contaminée sont de -12 mV au départ, nous jugeons qu'un ajout de 0,125 g de particules DC dans les bouteilles de 500 ml (ou une proportion de 1 : 4000) nous permettra de créer des conditions de méthanogénèse (-200 mV) dans les réacteurs. Rappelons que ce sont des conditions d'oxydo-réduction idéales pour les bactéries *Dehalococcoides ethenogenes* 195.

Les séries de réacteurs témoins et **EM1** seront constituées de triplicats pour chaque temps d'analyse, alors que la série **DC25** sera constituée de cinq réplicats pour chaque temps d'analyse. Soit 23, 45, 90 et 180 jours après la mise en bouteille. Les analyses consisteront à mesurer les concentrations de différents COVC pour suivre l'évolution du processus de dégradation des chloroéthylènes. Quarante-quatre réacteurs seront ainsi préparés et seront placés dans un incubateur à une température de (21°C) à l'abri de la lumière.

Basé sur l'étude de Sbaratto, en 2005, nous avons jugé que les intervalles de temps susmentionnés étaient adéquats, mais avons ajouté une analyse supplémentaire. Soit 180 jours après le début de l'expérience, celle-ci nous permettant d'observer l'évolution des concentrations de chloroéthylènes sur une période de temps raisonnable pour un projet de réhabilitation *in situ*.

En somme, les réacteurs subiront les traitements suivants:

- 1) L'émulsion est directement ajoutée aux réacteurs vides préalablement nettoyés, rincés et séchés.

- 2) Les réacteurs sont ensuite complètement remplis avec de l'eau contaminée afin d'éliminer la présence de bulles d'air, Le but est de recréer les conditions de saturation qui prévalent dans l'eau souterraine et d'assurer la plus grande uniformité possible des résultats expérimentaux. Une fois le bouchon bien vissé sur la bouteille, celle-ci est légèrement brassée en la tournant à l'envers et en la remettant rapidement à l'endroit, le geste étant répété 10 fois pour chaque réacteur. Il s'agit tout simplement de recréer la perturbation initiale qui serait causée par l'injection de l'émulsion dans le milieu saturé, soit les conditions qui prévaudraient sur le terrain.
- 3) Les réacteurs sont entreposés dans un incubateur à 21°C et à l'abri de la lumière. Ils sont placés à l'envers (i.e., le haut de la bouteille vers le bas) afin d'éliminer les risques de pertes de composés volatils et la création subséquente d'un «headspace» - un surnageant -, et afin de s'assurer qu'il n'y a aucune fuite puisqu'elle serait facilement détectée par la perte d'eau dans les réacteurs.
- 4) Au moment de l'analyse, les réacteurs sont remis à l'endroit et légèrement brassés afin de remettre le dépôt en suspension. Ils sont ensuite analysés une fois que la matière en suspension ait eu le temps de se redéposer au fond du réacteur.

Par le passé, plusieurs expériences portant sur la dégradation des solvants chlorés ont été effectuées par brassage continu, et ce pour augmenter l'efficacité du traitement étudié (Noubactep, 2006). Puisque le brassage continu est impossible à pratiquer sur le terrain, nous chercherons donc à recréer en laboratoire les conditions qui prévalent sur un site où l'émulsion serait injectée. D'où ces manipulations minimales. Les résultats de l'expérience devraient donc nous donner une idée réaliste quant à l'efficacité de l'émulsion dans un tel contexte.

3.2 Méthode analytique

L'analyse des concentrations de chloroéthylènes dans les différents réacteurs qui ont été préparés dans le cadre de la recherche est effectuée à l'aide d'un chromatographe à phase gazeuse (CPG) couplé à un «purge and trap» (P&T).

La méthode analytique a été mise au point en suivant toutes les recommandations du guide **Ma.400-COV 1.1, édition : 2002-12-19 : Détermination des composés organiques volatils : dosage par «Purge and Trap » couplé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse de la CEAEQ (Centre d'expertise en analyses environnementales du**

Québec) et doit respecter les critères d'acceptabilité de ce guide. Tous les détails sur les principes, les caractéristiques, les critères d'acceptabilité et de contrôle de la méthode analytique sont expliqués dans l'appendice E : Méthode analytique.



Figure 11 : Le «purge and trap» et le chromatographe à phase gazeuse.

Les concentrations présentées dans la partie résultat du chapitre 4 seront une moyenne des concentrations mesurées pour chaque série et pour chaque temps d'analyse. Les seuls résultats qui ne seront pas comptabilisés sont ceux qui seront rejetés en appliquant le «Q test» - un test statistique qui permet d'écarter les données jugées trop éloignées de la moyenne selon un intervalle de confiance de 90%.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La méthode analytique a été jugée satisfaisante ainsi que les propriétés physico-chimiques de l'émulsion organo-minérale. L'évolution des concentrations de chloroéthylènes dans les réacteurs – sur une période de six mois - nous permet de constater que l'émulsion accélère le processus de déchloration réductrice du PCE. Ainsi, le PCE est entièrement dégradé en moins de 23 jours et le TCE en un peu plus de 45 jours. Des analyses comparatives ont permis de constater que la dégradation des chloroéthylènes se fait surtout par l'entremise des bactéries déhalogénatrices. Les analyses démontrent également que le résidu industriel riche en magnétite stimule ces bactéries et accélère le processus de déchloration réductrice biologique. Certains indices démontrent toutefois que le résidu industriel serait à l'origine d'une dégradation abiotique partielle des chloroéthylènes, ce qui a été confirmé par une expérience qualitative parallèle.

4.1 Résultats

4.1.1 La méthode analytique

La méthode analytique respecte tous les critères d'acceptabilité du guide Ma.100-Lix.com. 1.0. du CEAEQ et a donc été jugée satisfaisante en ce qui a trait à l'analyse des concentrations de COVC dans les réacteurs. De plus, toutes les recommandations du guide ont été appliquées lors des analyses. Tous les détails concernant la fiabilité de la méthode sont mis en annexe (Appendice E : Méthode analytique).

4.1.2 Caractérisation du résidu industriel riche en magnétite

Les cinq tests environnementaux effectués sur le résidu industriel (voir Appendice A.6.) ont révélé qu'il n'est pas une matière lixiviable au sens de l'article 3 du Règlement sur les matières dangereuses ou le Règlement sur les déchets solides du Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec (MDDEP), et pour l'usage qui en est fait dans le cadre du projet.

Outre des concentrations de sodium relativement élevées, la présence de cryolite dans le résidu – elle viendrait du laitier qui sert à recouvrir le fer en fusion - qui représente environ 2,1% du résidu était notre principale préoccupation. Celle-ci vient du fait que le composé, dont la formule chimique est Na_3AlF_6 , pourrait être une source potentielle de fluorures. Cependant, une analyse par colorimétrie – à l'aide de la méthode 8029 d'un spectrophotomètre de marque Hach 2000 - a été effectuée sur le résidu industriel à la suite d'un test de lixiviation exhaustif suivant toutes les recommandations de la méthode MA.100-Lix.com.1.0 (Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques) du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ). et les concentrations de fluorures y étaient nulles. La cryolite étant un composé fluoré très peu soluble, il est peu probable que l'utilisation du résidu (particules DC) constitue une source d'ions F^- potentiellement dangereuse dans le contexte du projet.

De plus, la cryolite (#CAS 15096-52-3) figure sur la dernière version (29 mai 2008) de la liste intérieure des substances (LIS) d'Environnement Canada. Ce qui indique que son usage n'est pas interdit en soi.

Des analyses physico-chimiques sommaires ont révélé que les particules DC ont un effet marqué sur le potentiel d'oxydoréduction et le pH de l'eau. Ainsi, lorsqu'elles sont ajoutées à 50 ml d'eau distillée, et ce dans une proportion de 1 :100, ces particules font rapidement chuter le potentiel redox de 50 à -284 mV (conditions de méthanogénèse). Cet effet réducteur marqué cadre très bien avec le principe de déchloration réductrice.

Quantité (g)	pH	redox (mV)
0,0	6,16	50
0,5 (t1)	11,99	-284
0,5 (t2)	12,37	-307
1,0	12,65	-321
1,5	12,95	-334

Tableau 1 : Influence des particules DC sur le pH et le potentiel redox de l'eau.

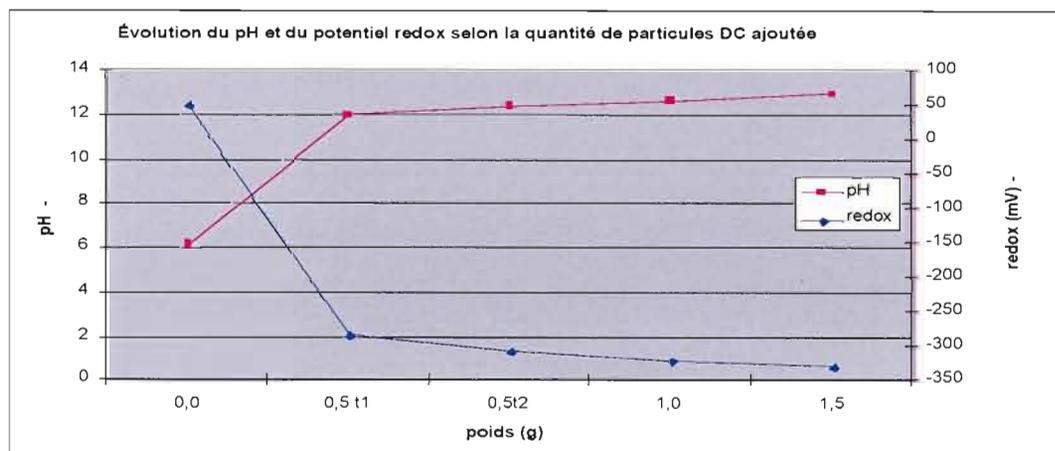


Figure 12 : pH et potentiel redox de l'eau selon la quantité de particules DC ajoutée.



Figure 13 : Mesures du pH et du potentiel redox des particules DC dans l'eau.

Une analyse minéralogique comparative (Appendice A.3.) sur le résidu sec nous a permis de constater que lorsque les particules DC sont submergées dans l'eau pendant 3 jours, une partie de la magnétite (environ 25%) est transformée en hématite. Le fer ferreux présent dans la magnétite s'(hydr)oxyde rapidement, expliquant en partie l'influence des particules DC sur le potentiel d'oxydo-réduction de l'eau.

Les particules DC contiennent également des minéraux alcalins tels que la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), la calcite (CaCO_3) et la pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ce qui explique l'augmentation du pH lorsqu'elles sont submergées dans l'eau et possiblement une partie de la diminution du potentiel redox (inversement proportionnel au pH).

4.1.3 Particules DC et dégradation abiotique du PCE

Une expérience parallèle visait à vérifier si les particules DC pouvaient être à l'origine de la dégradation abiotique du PCE (détails dans l'annexe D). Celle-ci démontre qu'en situation de brassage continu, une partie du PCE est transformé en acétylène et/ou en éthylène sans qu'il n'y ait d'autres sous-produits de dégradation. L'incapacité de distinguer l'acétylène et l'éthylène lors de cette analyse nous empêche toutefois de savoir si la dégradation du PCE se fait par dichloroélimination ou par hydrogénolyse.

L'expérience confirme donc que les particules DC ont la capacité de dégrader le PCE à travers des mécanismes abiotiques.

4.1.4 L'émulsion DC25

L'émulsion «huile dans eau» enrichie de magnétite, appelée **DC25**, a une stabilité satisfaisante dans le cadre du projet – même après quelques mois, l'émulsion est uniforme et conserve ses propriétés physiques. Sa consistance est également appropriée en ce qui a trait à

l'injection – elle est suffisamment liquide - et ses propriétés physiques sont adéquates pour créer un milieu saturé anaérobique – étant visqueuse, elle devrait être assez statique dans les strates inférieures d'un site contaminé pour ne pas être emportée par l'écoulement de l'eau souterraine. Naturellement, il ne s'agit ici que d'un prototype dont les propriétés physiques pourront aisément être améliorées à la suite d'essais additionnels.

4.1.5 L'eau contaminée au PCE

À la suite d'une caractérisation physico-chimique basée sur le protocole du potentiel d'atténuation naturelle de l'USEPA et de l'analyse des concentrations de COVC (voir appendice C), le potentiel d'atténuation naturelle a été jugé suffisant (évidences adéquates de biodégradation des organochlorés). La caractérisation démontre que les conditions physico-chimiques de l'eau souterraine sont plutôt favorables à la déchloration réductrice biologique.

Entre autres :

- un potentiel d'oxydo-réduction de -12mV, soit des conditions de réduction des sulfates – qui sont appropriées pour les bactéries déhalogénatrices, mais légèrement élevées pour *Dehalococcoides ethenogenes* 195.
- de faibles concentrations en oxygène dissous (0,15 mg/l) - il ne s'agit donc pas d'un environnement anaérobique stricte (i.e. anoxique).
- la présence de sous-produits de dégradation du PCE – soit le TCE et le cis-DCE - dans l'eau contaminée indique clairement que des bactéries déhalogénatrices sont indigènes au site.

Les concentrations de COVC initiales - mesurées tout juste avant le début de l'expérience -, soit le t₀, sont les suivantes :

PCE	586 µg/l
TCE	50 µg/l
Cis-DCE	35 µg/l

Tableau 2 : Concentrations initiales de chloroéthylènes dans l'eau contaminée.

L'efficacité de l'émulsion **DC25** a donc été testée sur un cas réel d'eau contaminée et sur cette communauté de bactéries.

L'observation qualitative de l'eau dans les réacteurs qui ont servi à étudier la vitesse de dégradation des solvants chlorés révèle que les particules DC, dans une proportion de 1 : 4000 (0,125 g de particules / 500 ml d'eau) ne colorent pas l'eau. À la suite des réactions de dégradation, les particules s'agglomèrent et précipitent vers le fond des réacteurs où elles forment des amas de minéraux noirs.

Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction final pour les trois séries sont les suivants :

Série	pH	Redox (mV)
Témoin	7,12	17
DC25	7,22	-20
EM1	7,11	-13

Tableau 3 : pH et potentiel d'oxydo-réduction finaux dans les différentes séries.

Les conditions d'oxydo-réduction finales pour les séries contenant l'une ou l'autre des émulsions sont inférieures à 0 mV - conditions de réduction des sulfates – et sont adéquates au processus de déchloration réductrice. Toutefois, un potentiel redox inférieur à -100 mV aurait été souhaitable et indiquerait que la quantité de substrat utilisé était insuffisante

(Moretti, 2005). Ainsi, une quantité supérieure à 0,5 g de l'émulsion DC25 aurait été nécessaire dans les réacteurs de 500 ml.

Les concentrations finales (t4) d'oxygène dissous dans la série DC25 sont nulles, ce qui cadre bien avec la biodégradation des chloroéthylènes en milieu anaérobique – alors que la série témoin en contient toujours 0,10 mg/l.

En principe, l'acidification du milieu à la suite du processus de déchloration réductrice séquentiel ($C_2Cl_4 + H_2 \rightarrow C_2HCl_3 + HCl$) et de biodégradation de l'huile (acides organiques) est en partie ou totalement neutralisée par l'alcalinité des deux émulsions (NaOH de la saponification et minéraux alcalins dans les particules DC). Théoriquement, le chlore se retrouve sous forme de HCl lorsqu'il est libéré des COVC. Toutefois, le milieu plutôt alcalin et riche en Na dans les séries DC25 et EM1 aurait tendance à tamponner cet acide. Le chlore se retrouverait donc sous forme de NaCl ou simplement sous forme d'ions Cl⁻.

Due à la présence des particules DC, on observe que le pH final de la série DC25 est légèrement supérieur à celui de la série EM1. Ceci a également un impact sur le potentiel redox - inversement proportionnel au pH – qui est légèrement inférieur dans la série DC25.

L'influence des particules DC sur le milieu est donc favorable aux bactéries déhalogénatrices qui nécessitent des conditions réductrices, mais également un pH plutôt neutre (Moretti, 2005). Une vaste étude de terrain portant sur les facteurs environnementaux ayant une influence sur la présence ou l'absence de la bactérie *Dehalococcoides ethenogenes* 195 démontre toutefois qu'elles peuvent très bien s'accommoder d'un milieu acide dont le pH est aussi bas que 4,8 (Lu et al., 2006).

4.1.5 Évolution des concentrations de chloroéthylènes dans les réacteurs

4.1.5.1 Dégradation du PCE dans les réacteurs

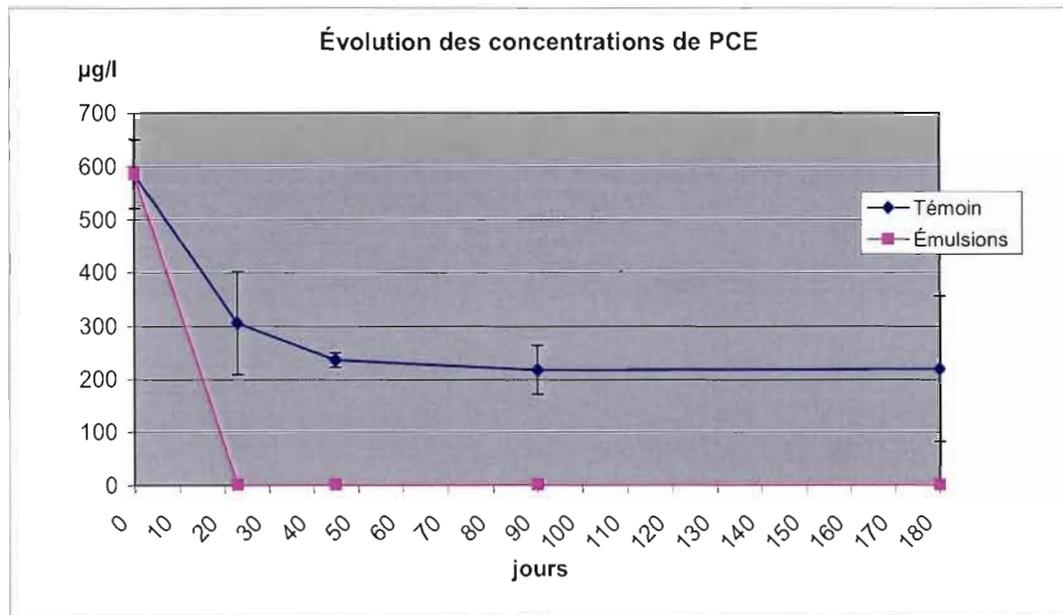


Figure 14 : Évolution des concentrations de PCE dans les réacteurs.

- La concentration initiale (au t0) de PCE dans les réacteurs est de 586 µg/l.

Réacteurs témoins (figure 14):

- Au temps 1 (t1), soit après 23 jours, les réacteurs témoins contiennent 305 µg/l de PCE. Soit, une diminution de concentration de l'ordre de 12,2 µg/l/jour.
- Au temps 2 (t2), après 45 jours, ils en contiennent 236 µg/l, une diminution de 3,2 µg/l/jour (entre 23 jours et 45 jours).
- Au temps 3 (t3), après 90 jours, ils en contiennent 217 µg/l, une diminution de 0,4 µg/l/jour (i.e. pendant les 45 jours écoulés depuis le temps 2).
- Au temps 4 (t4), après 180 jours, les réacteurs en contiennent 219 µg/l. Soit une augmentation de 0,02 µg/l/jour (entre le temps t3 et t4).

La diminution des concentrations de PCE dans les réacteurs témoins s'amenuise avec le temps et les concentrations commencent à se stabiliser après 45 jours (figure 14). Lors de l'ouverture des réacteurs témoins, aucune odeur particulière n'est détectée et le dépôt dans le fond des bouteilles ne semble pas évoluer avec le temps. Et ce, lors des quatre analyses (t1, t2, t3 et t4).

Réacteurs avec émulsions (EM1 et DC25)(figure 14) :

- Les réacteurs qui contiennent l'une ou l'autre des émulsions (**EM1** et **DC25**) ne contiennent plus de PCE au t1, les concentrations étant de zéro. La diminution des concentrations de PCE est donc supérieure à 25,5 µg/l/jour, celle-ci ne pouvant être quantifiée avec plus d'exactitude.

Les deux séries EM1 et DC25 ont présenté des caractéristiques similaires avec quelques différences intéressantes aux cours des analyses. Dès la première analyse, au t1, les deux séries de réacteurs dégagent une odeur de soufre (H₂S) lors de l'ouverture des bouteilles.

Ainsi, il est clair que la plage redox de l'eau embouteillée se situe rapidement au niveau de la réduction des sulfates (0 à -200 mV). Lors des analyses subséquentes (t2, t3 et t4), nous avons noté une odeur de soufre de plus en plus prononcée lors de l'ouverture des bouteilles et ce, pour les deux séries (EM1 et DC25). Au t4, les réacteurs des séries EM1 et DC25 contiennent également des bulles de gaz.

4.1.5.2 Dégradation du TCE et du cis-DCE dans la série témoin

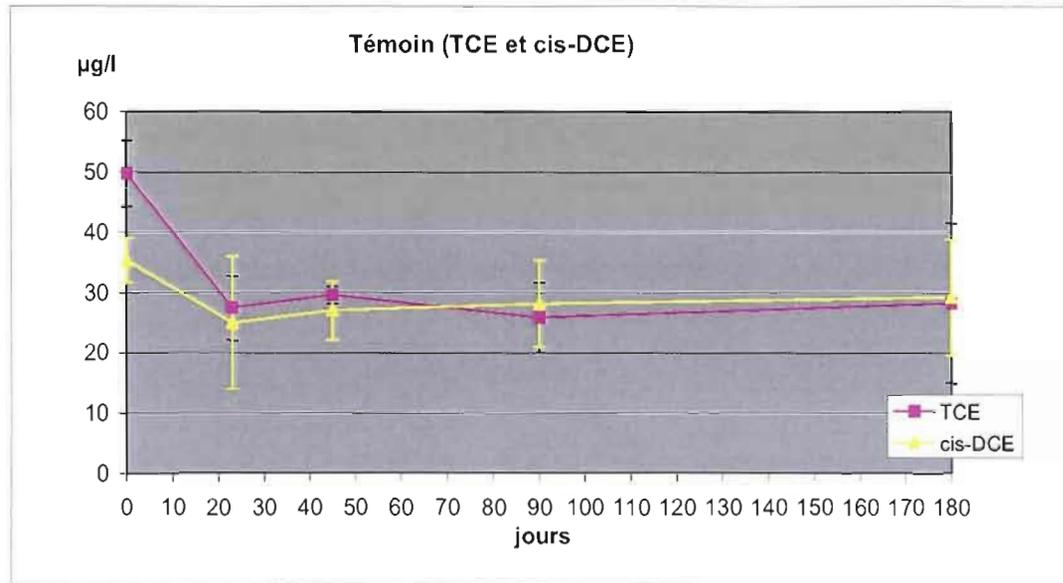


Figure 15 : Évolution des concentrations de TCE et de cis-DCE dans la série témoin.

- Les concentrations initiales (t_0) de TCE et de cis-DCE sont respectivement de 50 et 35 $\mu\text{g/l}$.
- Au t_1 , la concentration de TCE est de 28 $\mu\text{g/l}$, une diminution de 1,0 $\mu\text{g/l/jour}$. Celle de cis-DCE est de 25 $\mu\text{g/l}$, une diminution de 0,5 $\mu\text{g/l/jour}$.
- Au t_2 , on observe une légère augmentation des concentrations de TCE et de cis-DCE; la concentration de TCE passe de 28 à 30 $\mu\text{g/l}$, alors que celle de cis-DCE passe de 25 à 27 $\mu\text{g/l}$.
- Au t_3 , la concentration de TCE diminue légèrement à 26 $\mu\text{g/l}$, alors que celle de cis-DCE augmente à 28 $\mu\text{g/l}$.
- Au t_4 , la concentration de TCE passe de 26 à 28 $\mu\text{g/l}$, celle de cis-DCE passe de 28 à 29 $\mu\text{g/l}$.

Les concentrations de TCE et de cis-DCE – tout comme le PCE – dans la série témoin semblent se stabiliser après 45 jours.

4.1.5.3. Évolution des concentrations de chloroéthylènes dans la série EM1

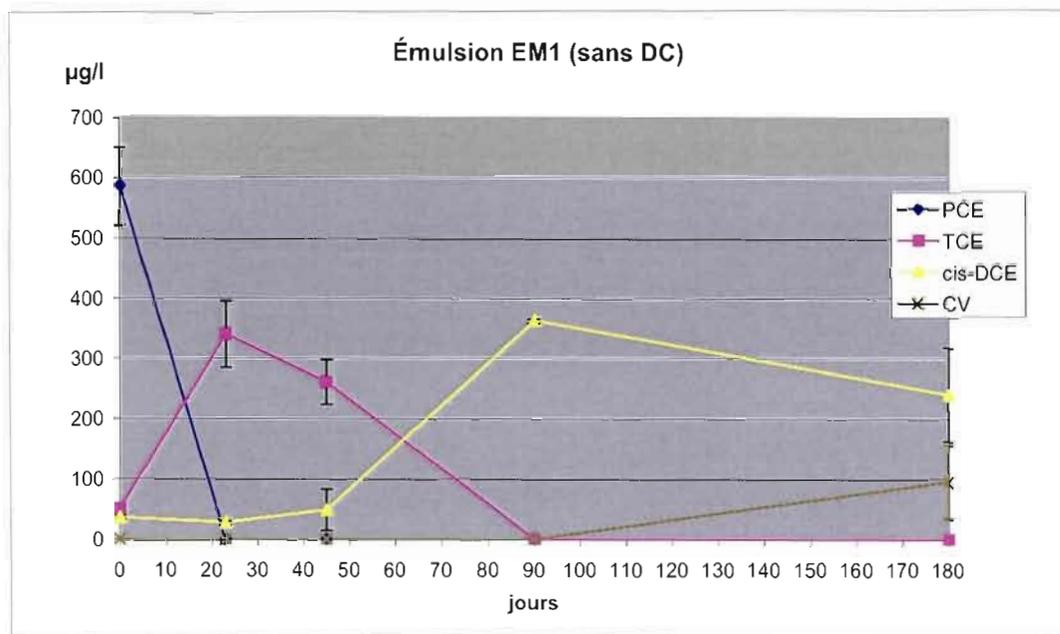


Figure 16 : Évolution des concentrations de chloroéthylènes dans la série EM1.

- Au t1, il n'y a plus de trace de PCE dans les réacteurs (concentration zéro) - une dégradation supérieure à 25,5 µg/l/jour. On note toutefois une augmentation de la concentration de TCE (passant de 50 à 340 µg/l) ce qui confirme le phénomène de «déchloration réductrice» biologique du PCE – le PCE étant transformé en TCE. L'augmentation de la concentration de TCE est de 12,6 µg/l/jour.
- Toujours au t1, la concentration de cis-DCE diminue légèrement passant de 35 à 28 µg/l sans qu'il n'y ait création de chlorure de vinyle dans les réacteurs.
- Au t2, la concentration de TCE diminue et passe de 340 à 260 µg/l. Soit une diminution de l'ordre de 3,4 µg/l/jour. Conséquemment, la concentration de cis-DCE passe de 28 à 48 µg/l pendant la même période de temps – une autre illustration de déchloration réductrice biologique - soit une augmentation de 0,9 µg/l/jour.

- Au t3, le TCE est non-délectable, ce qui représente une diminution supérieure à 5,8 $\mu\text{g/l/jour}$. Conséquemment, la concentration de cis-DCE augmente à 363 $\mu\text{g/l}$, soit une augmentation de 7 $\mu\text{g/l/jour}$.
- Au t4, la concentration de cis-DCE passe de 363 à 238 $\mu\text{g/l}$, une diminution d'environ 1,4 $\mu\text{g/l/jour}$. On note également l'apparition de CV, la concentration étant de 96 $\mu\text{g/l}$ - une augmentation supérieure à 1,1 $\mu\text{g/l}$.

4.1.5.4 Évolution des concentrations de chloroéthylènes dans la série DC25

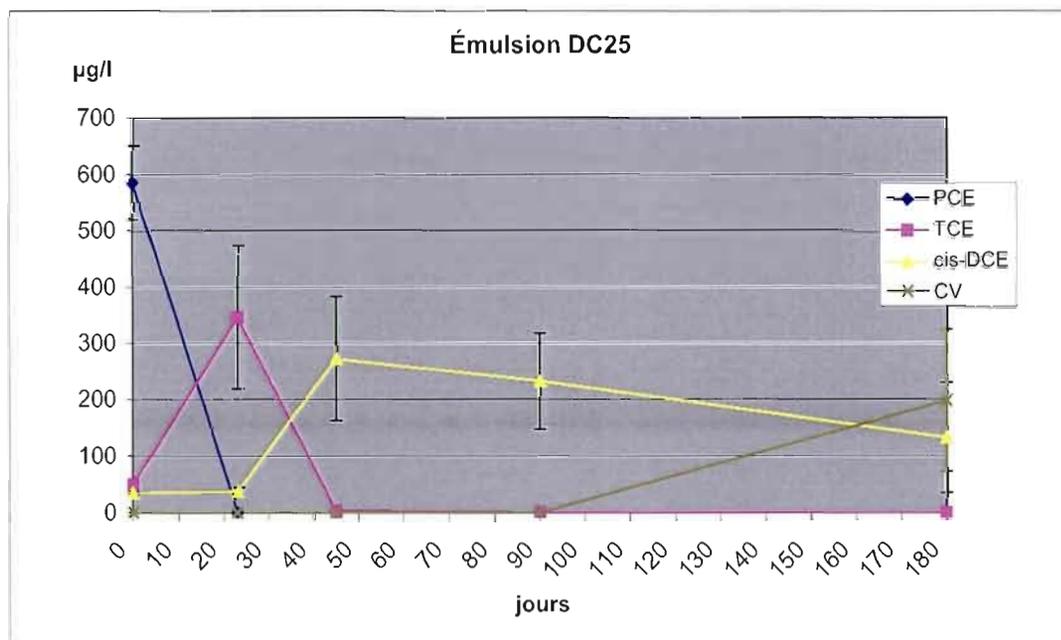


Figure 17 : Évolution des concentrations de chloroéthylènes de la série DC25.

- Au t1, le PCE est absent des réacteurs, une diminution supérieure à 25,5 $\mu\text{g/l/jour}$. La concentration de TCE augmente en conséquence, passant de 50 $\mu\text{g/l}$ au t0 à 346 $\mu\text{g/l}$, une augmentation de 15 $\mu\text{g/l/jour}$. Pendant la même période, la concentration de cis-DCE ne varie pas de manière significative.

- Au t2, le TCE a été presque entièrement dégradé et il n'en reste que 3 µg/l dans les réacteurs, une dégradation d'environ 15 µg/l/jour. La concentration de cis-DCE augmente en conséquence passant de 37 à 273 µg/l, une augmentation d'environ 10,3 µg/l/jour.
- Au t3, le TCE est non-déTECTABLE et la concentration de cis-DCE diminue passant de 273 à 227 µg/l, une diminution de 1 µg/l/jour. Il n'y a toujours pas de traces de CV.
- Au t4, les concentrations moyennes de cis-DCE sont de 132 µg/l, une diminution d'environ 1,1 µg/l/jour. Notons l'apparition de CV dont les concentrations sont de 198 µg/l, une augmentation supérieure à 2,2 µg/l/jour. Cette dernière ne peut être quantifiée avec plus d'exactitude puisque nous ne savons pas exactement quand le CV apparaît dans les réacteurs.

4.2 Discussion

L'interprétation des résultats nous a permis d'évaluer l'efficacité de l'émulsion DC25 en ce qui a trait à l'accélération du processus de déchloration réductrice des chloroéthylènes. La comparaison des résultats obtenus pour les trois séries, soit : **DC25**, **EM1** et la série témoin, nous a permis de mieux comprendre les mécanismes en cause.

Nous avons pu évaluer le rôle des particules DC sur la dégradation des chloroéthylènes - en comparant les séries **DC25** et **EM1** (émulsion sans les particules DC) - et leur impact sur les bactéries déhalogénatrices. La série témoin nous a également permis de comparer le phénomène d'atténuation naturelle du site contaminé avec l'atténuation naturelle accélérée qui ferait appel à l'émulsion **DC25**. Ces observations nous ont permis de savoir si l'émulsion **DC25** accélère le phénomène de déchloration réductrice et si elle peut constituer la base d'une méthode de rémediation *in situ*.

Ainsi, nous avons constaté que la dégradation du PCE dans les séries **EM1** et **DC25** est rapide et complète (figure 14), 586 µg/l de PCE ont été dégradés en moins de 23 jours. Soit,

une dégradation supérieure à 25,5 µg/l/jour. Les concentrations de PCE dans la série témoin diminuent quelque peu au t1 pour se stabiliser après 45 jours (t2). L'addition d'un «donneur d'électrons», telles que les émulsions **EM1** et **DC25**, accélère donc le phénomène de dégradation du PCE dans l'eau contaminée de façon significative.

La diminution des concentrations de PCE dans la série témoin n'est pas couplée à la création de sous-produits de dégradation comme le TCE (figure 15) et ne peut être attribuée au phénomène de déchloration réductrice biologique. Il se pourrait que cette diminution soit due au caractère hydrophobe du PCE.

La constante de partition octanol/eau du PCE est plutôt élevée ($K_{ow,PCE}=3.40$)⁶ et il est possible que le PCE dissous soit en partie adsorbé sur les sédiments naturellement présents dans l'eau contaminée, entraînant la co-précipitation subséquente d'une partie du PCE dissous. Les concentrations de PCE dissous en seraient amoindries ce qui expliquerait la diminution des concentrations de PCE dans l'eau des réacteurs témoins qui est particulièrement évidente dans les trois premières semaines de l'expérience.

La diminution des concentrations de TCE et de cis-DCE au t1 (figure 15) dans les réacteurs témoins est comparable à celle du PCE et serait également due au phénomène de co-précipitation. En analysant les diminutions de concentrations au t1, on s'aperçoit qu'elles sont de 48% pour le PCE, 45% pour le TCE et 29% pour le cis-DCE. Sachant que les constantes de partition octanol/eau du TCE et du cis-DCE sont $K_{ow,TCE}=2.30$ à 3.30 (Allen-King *et al.*, 1997) et $K_{ow,cis-DCE}=1.867$, il semblerait que les diminutions de concentrations soient proportionnelles aux constantes de partition respectives des COVC en question – ce qui renforce l'idée que ces diminutions de concentrations sont dues à la co-précipitation partielle des chloroéthylènes et non à leur dégradation.

Les concentrations de PCE, de TCE et de cis-DCE se stabilisent à partir du t2 et les variations sont mineures par la suite. Mise à part la diminution initiale des concentrations jusqu'au t2 – phénomène qu'on attribue à la co-précipitation -, la déchloration réductrice des

chloroéthylènes par l'entremise des bactéries déhalogénatrices indigènes est donc imperceptible dans la série témoin sur une période de 180 jours. C'est-à-dire qu'on n'observe pas la dégradation séquentielle typique au phénomène de déchloration réductrice biologique.

Il semblerait alors que dans ce contexte, la dégradation des COVC nécessite l'ajout de «donneurs d'électrons» telles que les émulsions **EM1** et **DC25**. Pour être efficaces, les bactéries déhalogénatrices indigènes nécessiteraient une source de carbone et de «donneurs d'électrons» additionnelle. Le changement des conditions physico-chimiques dû à l'utilisation de ces «donneurs d'électrons» (i.e. diminution du potentiel d'oxydoréduction) aurait également un impact favorable sur ces bactéries.

Il est à noter qu'on ne peut quantifier les différences entre les deux émulsions (**EM1** et **DC25**) en ce qui a trait à la dégradation du PCE puisqu'au t1 il n'en reste aucune trace. De plus, les concentrations de chloroéthylènes dans les séries **EM1** et **DC25** sont en tous points comparables (figures 16 et 17) à ce moment-là. Dans les deux séries, la dégradation du PCE est couplée à l'augmentation de TCE, ce qui illustre parfaitement le phénomène de déchloration réductrice biologique - une dégradation séquentielle des COVC. Ainsi, les particules DC dans l'émulsion **DC25** auraient tout au plus un effet marginal sur la dégradation du PCE et celle-ci serait entièrement due à la fraction «huile dans eau» qui stimulerait les bactéries déhalogénatrices.

Nous émettons l'hypothèse que les particules DC ont peu d'effet sur le potentiel d'oxydo-réduction tant qu'elles sont protégées par l'enveloppe d'huile qui les entoure - c'est-à-dire avant que celle-ci ne soit biodégradée au moins en partie..

La différence entre les résultats des séries **EM1** et **DC25** est très marquée au t2 (figures 16 et 17). Alors que les concentrations de TCE diminuent d'environ 23 % en l'espace de 23 jours dans la série **EM1**, elles diminuent de 99% dans la série DC25. Les particules DC riches en magnétite ont donc un rôle marqué sur la dégradation du TCE qui est possiblement amplifié par la biodégradation progressive de l'enveloppe huileuse qui les protège.

Nous avons observé qu'au même moment, toujours dans la série **DC25**, les concentrations de cis-DCE augmentent de façon considérable. Celles-ci passent de 37 à 273 µg/l.. La déchloration réductrice du TCE y est donc séquentielle et serait principalement biologique. Ainsi, les particules DC riches en magnétite auraient d'abord et avant tout des effets bénéfiques sur les bactéries déhalogénatrices. Outre la modification des conditions physico-chimiques de l'eau, il est possible que la présence de magnétite ait des effets très favorables sur certains types de bactéries.

Selon une expérience récente de Sung *et al.* (2006), la bactérie *Geobacter lovleyi sp.* aurait été responsable de la transformation de 80% du TCE en cis-DCE en présence de *Dehalococcoides ethenogenes 195* (Duhamel et Edwards., 2007). Cette bactérie réductrice de Fe³⁺ peut également utiliser le PCE et surtout le TCE comme «accepteur d'électrons» lorsque tout le Fe³⁺ est réduit. Elle serait donc capable de déhalorespiration du PCE, mais surtout du TCE. Notons également que le pH optimal pour ce type de bactérie se situerait entre 6,5 et 7,2 (Sung *et al.*, 2006), - soit le pH final (7,20)

Nous émettons l'hypothèse qu'une bactérie de ce type (*Geobacter spp* ou autre) soit indigène à l'eau contaminée et qu'elle soit stimulée par l'ajout de particules DC, également riches en Fe³⁺. Ce type de bactérie qui utilise principalement le fer ferrique comme «accepteurs d'électrons», utiliserait également le TCE en ce sens, le transformant ainsi en cis-DCE. Ceci pourrait expliquer la transformation du TCE en cis-DCE plus rapide dans la série **DC25** (figure 17) que dans la série **EM1** (figure 16).

Par ailleurs, les analyses expérimentales évoquent la possibilité que les particules DC puissent également dégrader le TCE de façon abiotique, quoique dans une moindre mesure.

Ainsi :

- La concentration maximale de cis-DCE mesurée dans les réacteurs de la série **DC25** (273 µg/l au t2) est bien en deçà de celle qui a été mesurée dans les réacteurs **EM1**

(363 µg/l au t3). La dégradation du TCE dans la série **DC25** a donc généré 24,8% de cis-DCE en moins que dans la série **EM1** et laisse supposer que cette proportion de TCE serait dégradée de façon abiotique par les particules DC – par dichloroélimination sans création de produits intermédiaires, tels le cis-DCE ou le CV.

- Au t3, la concentration de cis-DCE dans la série **DC25** diminue de 1 µg/l/jour sans pour autant qu'il n'y ait apparition de CV dans les réacteurs. Cette diminution d'environ 15% par rapport au t2 ne peut être attribuable à la déchloration réductrice biologique puisqu'il n'y a pas eu création de sous-produits de dégradation du cis-DCE. Les particules DC seraient possiblement à l'origine de la dégradation abiotique d'une partie du cis-DCE. Celle-ci correspondrait de façon approximative à la diminution des concentrations de cis-DCE qui a été observée, soit 15%.

La dégradation abiotique du TCE et du cis-DCE par l'entremise des particules riches en magnétite serait donc un processus non-négligeable. Rappelons que la dégradation abiotique du PCE par l'entremise des particules DC a été confirmée lors d'une expérience parallèle (partie 4.1.3).

Par la suite, les analyses au t3 et au t4 démontrent que la vitesse de dégradation du cis-DCE est plutôt comparable dans les séries **EM1** et **DC25** (1,4 µg/l/jour contre 1,1 µg/l/jour) et serait beaucoup plus lente que la dégradation du PCE et du TCE.

Selon plusieurs auteurs (dont Wiedemeier *et al.*, 1998; van Eeckert et Schraa, 2001), l'efficacité de la déchloration réductrice des chloroéthylènes croît avec leur degré de chloration. Ainsi, le PCE est plus rapidement dégradé que le TCE, qui en retour est plus rapidement dégradé que le cis-DCE. Malheureusement, nous n'avons pas pu quantifier avec exactitude la vitesse de production de CV et, surtout, sa dégradation subséquente puisqu'il n'apparaît que dans la dernière analyse entre le temps 3 et le temps 4.

L'émulsion **DC25** n'a donc pas réussi à dégrader la totalité des chloroéthylènes après six mois d'expérience. Il restait toujours 132 µg/l de cis-DCE et 198 µg/l de CV, un sous-produit de dégradation du PCE encore plus toxique que ce dernier.

Toutefois, tout indique que le processus de déchloration réductrice est toujours en cours et que des analyses ultérieures, incluant les concentrations d'éthylène, le confirmerait. Les concentrations de cis-DCE ont diminué de façon constante depuis le temps 2, soit 45 jours après le début de l'expérience, selon un taux de 1,04 µg/l/jour. Ce dernier nous permet d'évaluer à 127 jours de plus le temps qu'il faudrait pour que le cis-DCE soit complètement dégradé.

Ainsi, dans la série **DC25** :

- le PCE est entièrement dégradé en moins de 23 jours.
- le TCE est entièrement dégradé 45,2 jours après le début de l'expérience.
- le cis-DCE serait entièrement dégradé 262,3 jours après le début.

Nous ne pouvons malheureusement pas calculer le temps qu'il faudrait pour dégrader le CV, puisque celui-ci apparaît entre les temps 3 et 4, ce qui ne nous permet pas de calculer son taux de dégradation par déchloration réductrice.

* Il est important de noter que l'expérience n'est pas tout à fait adaptée à l'estimation de la vitesse de dégradation du CV sur le terrain. Le CV, contrairement aux autres chloroéthylènes, n'est pas un LDNA puisqu'il est plus léger que l'eau. Il a donc tendance à migrer lentement vers la surface d'un aquifère et donc à se retrouver en milieu légèrement oxydant. De plus, le CV – et le cis-DCE en moindre lieu – est plus rapidement dégradé en milieu oxydant où il devient un «donneur d'électrons» pour les bactéries aérobies (Singh *et al.*, 2004; Weidemeier *et al.*, 1998). Selon Singh *et al.* (2004), les conditions idéales à la biodégradation aérobique du CV se situent dans un aquifère où les concentrations en oxygène dissous tournent autour de 1,8 mg/l de DO. La problématique du CV est donc bien différente de celle des autres

chloroéthylènes et devrait idéalement être étudiée dans un cadre différent. Ainsi, on pourrait stipuler que les conditions qui prévalent sur le terrain sont plus favorables à la dégradation du CV.

En somme :

Les réacteurs témoins n'ont pas démontré de signes évidents de dégradation des chloroéthylènes lors des 180 jours qu'a duré l'expérience. On est donc porté à croire que celle-ci est extrêmement lente sur le terrain.

Les séries **EM1** et **DC25** démontrent clairement que l'ajout d'un «donneur d'électrons» accélère grandement la biodégradation du PCE et ses sous-produits de dégradation (TCE et cis-DCE).

Les concentrations de CV qui ont été observées dans les réacteurs **EM1** au t4 pourrait être un indice de la présence de *Dehalococcoides*, - qui est présentement le seul type de bactérie connue capable de dégrader le cis-DCE et le CV (Moretti, 2005) - dans l'eau souterraine contaminée.

En comparant l'évolution des concentrations de chloroéthylènes dans les séries **EM1** et **DC25**, on constate que l'ajout des particules DC accélère encore plus le phénomène de déchloration réductrice même si la différence est presque entièrement attribuable à la dégradation du TCE.

Les particules DC ont un effet marqué sur la dégradation du TCE qui est transformé en cis-DCE. Puisque la dégradation est principalement séquentielle, il semblerait que les particules DC accélèrent surtout le phénomène de déchloration réductrice par l'entremise des bactéries déhalogénatrices.

Puisque les particules en question sont entourées d'une couche d'huile - ce qui les protège de l'oxydation -- il est possible que leur effet sur la déchloration réductrice en soit retardé. Celles-ci n'agiraient sur le potentiel redox de l'eau qu'une fois la couche d'huile biodégradée et n'auraient d'effet sur les bactéries déhalogénatrices qu'à partir de ce moment.

Cependant, certains indices semblent indiquer qu'une partie de la dégradation des chloroéthylènes dans la série **DC25** est due à la déchloration réductrice abiotique par l'entremise des particules DC. Elles agissent donc sur deux fronts, ce qui accélère d'autant plus la dégradation du TCE et en moindre lieu du cis-DCE.

L'émulsion **DC25**, par l'entremise des particules DC riches en magnétite, accélère donc le phénomène de déchloration réductrice du PCE et du TCE dans l'eau souterraine. Puisque cette eau a été puisée sur un site contaminé, nous avons pu constater son efficacité sur un cas réel de contamination au PCE. Pour cette raison, l'émulsion peut être considérée comme le prototype – un point de départ – d'un produit qui pourrait servir de base à une méthode de rémédiation *in situ*. Il importerait dès lors de comparer son efficacité avec des produits analogues qui sont sur le marché.

L'expérience a démontré que les particules DC accélèrent le phénomène de dégradation des chloroéthylènes en milieu réducteur, tout particulièrement lors de la dégradation du TCE. Ces microparticules riches en magnétite semblent également limiter quelque peu la création de sous-produits de dégradation du PCE évoquant la possibilité d'une dégradation abiotique partielle de ces contaminants.

L'emploi des particules DC dans un contexte de rémédiation *in situ* des solvants chlorés doit donc être vu comme étant une avenue de valorisation possible pour ce résidu industriel.

4.2.1 Critiques sur la méthodologie expérimentale et recommandations

Ce projet nous a permis de constater hors de tout doute que l'émulsion **DC25** accélère la dégradation des chloroéthylènes dans l'eau souterraine. Nous avons également pu évaluer le rôle des particules DC sur le processus de déchloration réductrice de ces contaminants.

L'analyse des concentrations d'acétylène et de chloroacétylènes auraient été souhaitables et nous auraient permis de mieux comprendre les mécanismes de dégradation abiotique des chloroéthylènes causés par les particules DC – ces sous-produits de dégradation étant une signature abiotique de la dégradation des chloroéthylènes (voir partie 1.4.2). Pour ce faire, il faudrait adapter le CPG et le P&T à l'analyse de ces COVs ce qui nécessiterait toutefois l'installation d'un injecteur additionnel dans le CPG. Celui-ci serait une addition importante au système analytique actuel.

Des analyses génomiques pourraient éventuellement compléter les résultats pour confirmer ou infirmer la présence de certaines bactéries telles *Dehalococcoides ethenogenes* 195 ou *Geobacter lovleyi* sp. Toutefois, ces analyses sont extrêmement complexes et coûteuses.

Des analyses écotoxicologiques pourraient nous permettre de s'assurer de l'inocuité des particules DC avant de les utiliser sur des cas réels de contamination selon le principe de précaution généralement appliqué dans le domaine de l'environnement.

L'utilisation de vitamine B12 et d'extrait de levure accélérerait la dégradation des COVC selon certains auteurs (Aulenta *et al.*, 2006) et leur efficacité devrait faire l'objet de tests additionnels pour améliorer la méthode de rémediation *in situ* proposée.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Ce projet de recherche visait avant tout à faire une avancée au niveau des techniques de rémédiation *in situ* en réponse à la problématique qui entoure les contaminations au PCE et au TCE. Dans plusieurs cas, la rémédiation *in situ* est la seule technologie environnementale qui soit applicable à ce type de contamination et ce domaine évolue rapidement. Les recherches actuelles ciblent surtout l'efficacité de la méthode, mais aussi les coûts de celle-ci.

Ainsi, nous proposons une méthode de rémédiation *in situ* où un produit ayant la capacité d'accélérer la dégradation des COVC est directement injecté dans la zone souterraine qui est contaminée.

Dans cette optique, le projet consistait à créer une émulsion de type «huile dans eau» incorporant des microparticules de magnétite qui soit capable d'accélérer le processus de dégradation du PCE et du TCE dans l'eau souterraine. L'utilisation potentielle d'un résidu industriel comme source de magnétite a également été étudiée. Celle-ci permettrait la valorisation du résidu en question tout en abaissant les coûts de cette technologie de décontamination novatrice. Puisqu'il y aurait, selon Environnement Canada, plusieurs milliers de terrains contaminés au PCE et au TCE au Canada, il est aisé de constater le potentiel qu'aurait une méthode de réhabilitation *in situ* efficace et peu coûteuse telle que présentée dans ce mémoire.

Une méthode analytique fiable a été mise au point pour mesurer les concentrations de COVC dans l'eau provenant de l'aquifère contaminé tout au long des expériences et a permis de valider les résultats. Ceux-ci nous ont permis de constater que l'ajout d'une émulsion «huile dans eau» («donneur d'électrons») accélère le processus de déchloration réductrice des chloroéthylènes dans l'eau de manière significative. Nous avons également pu observer que les particules de magnétite provenant du résidu industriel accélèrent la dégradation des COVC et améliorent l'efficacité de la méthode de rémédiation proposée.

L'émulsion élaborée dans le cadre de ce projet peut dès lors être considérée comme le prototype d'un produit à la base d'une méthode de rémediation *in situ* d'eau souterraine contaminée au PCE et au TCE.

Les résultats de ces expériences nous ont également permis de mieux comprendre les mécanismes entourant la dégradation des COVC et d'émettre certaines hypothèses qui pourront servir de pistes lors d'expériences futures. Des améliorations sont possibles en ce qui a trait à l'efficacité de l'émulsion et de la méthode de rémediation proposée. Ainsi, il serait intéressant de tester l'efficacité d'un ajout de vitamine B12 et/ou d'extrait de levure – deux additifs qui permettent d'accélérer le processus de biodégradation des chloroéthylènes en milieu anaérobie (Aulenta *et al.*, 2005) - dans l'émulsion.

La méthode analytique pourrait également être améliorée pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation des COVC. L'ajout d'un système permettant de quantifier les COV issus de la dégradation biologique ou abiotique des chloroéthylènes tels que le méthane, l'éthylène, l'éthane, l'acétylène, le chloroacétylène et le dichloroacétylène serait bienvenu dans un tel contexte. L'analyse de ces paramètres permettrait également de mieux définir les conditions physico-chimiques qui font partie du «protocole d'atténuation naturelle» du USEPA (Wiedemeier, 1998) – une procédure qui permet d'évaluer si les conditions environnementales initiales du milieu contaminé sont réunies en ce qui a trait à la biodégradation des COVC.

Ainsi, l'ensemble de ces travaux a permis d'approfondir nos connaissances et de proposer des solutions concrètes en ce qui a trait à la réhabilitation des sites contaminés aux COVC, un domaine environnemental qui évolue rapidement et où la recherche et le développement sont essentielles.

RÉFÉRENCES

1. CIRANO (Centre interuniversitaire de recherches en analyses des organisations), **2006**. (<http://www.cirano.qc.ca/pdf/publication/2006RB-01.pdf>) et MDDEP (Ministère du développement durable et des parcs du Québec), **2001** (http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/bilan-2001/chapitre_2.htm#figure_5).
2. <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#organic>. Consulté le 14/02/2008.
3. <http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-voc/tetrchl.html> Consulté le 29/07/2008.
4. <http://www.ec.gc.ca/nopp/docs/rpt/degrease/fr/problem.cfm>.
5. [http://www.cluin.org/contaminantfocus/default.focus/sec/Dense Nonaqueous Phase Liquids \(DNAPLs\)/cat/Chemistry and Behavior/p3](http://www.cluin.org/contaminantfocus/default.focus/sec/Dense+Nonaqueous+Phase+Liquids+(DNAPLs)/cat/Chemistry+and+Behavior/p3)
6. http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/bilan-2001/chapitre_2.htm#figure_5
7. <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#organic>
8. <http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-voc/tetrchl.html>
9. <http://www.epa.gov/ogwdw/dwh/t-voc/12-dich2.html>

BIBLIOGRAPHIE

AFCEE (Air Force Center for Engineering and the Environmental, Environmental Science Division Technology Transfer Outreach Office). **2007**. Protocol for *in situ* Bioremediation of Chlorinated Solvents Using Edible Oil.

Allen-King, R. M., McKay, L. D. et Trudell, M. R.. 1997. Organic Carbon Dominated Trichloroethene Sorption in a Clay-Rich Glacial Deposit. *Ground Water*, Volume 35, No 1, pp. 124-130. January-February 1997.

Aulenta, F., Bianchi, A., Majonea, M., Petrangeli Papini, M., Potalivoa, M. et Tandoi, V.. 2005. Assessment of natural or enhanced *in situ* bioremediation at a chlorinated solvent-contaminated aquifer in Italy: a microcosm study. *Environment International*, 31 185– 190 (2005).

Aulenta, F., Majone, M. et Tandoi, V.. 2006. Enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents: environmental factors influencing microbial activity and their relevance under field conditions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **81**: 1463–1474.

Brown, R. A., Hines, R., Leahy, M. C. et Cho, J.. Abiotic and Biotic Pathways in Chlorinated Solvent Natural Attenuation.
oaspub.epa.gov/eims/xmlreport.printxmldeid?deid=63936 - 14k.

CEAEQ (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec). **2002a. Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie**. DR-12-VMC., 27 pages. 2002. <<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/dr12vmc.pdf>>.

CEAEQ (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec). **2002b**. Détermination des composés organiques volatiles ; dosage par "Purge and Trap" couplé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse. MA. 400 - COV 1.1., 36 pages. 2002. <<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA400COV11.pdf>>.

Duhamel, M. et Edwards, E.. 2007. Growth and Yields of Dechlorinators, Acetogens, and Methanogens during Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes and Dihaloelimination of 1,2-Dichloroethane. *Environmental Science Technology*, 41, 2303-2310. (2007).

van Eekert, M. H. A. et Schraa, G.. 2001. The potential of anaerobic bacteria to degrade chlorinated compounds. *Water Science and Technology*, Vol 44 No 8 pp 49–56. (2001).

Ebert, M., Hümmer, O. , Mayer, M., Schlicker, O. et Dahmke, A.. 2000. Redox. Fundamentals, Processes and Applications. Chapitre 17: Degradation of Organic Groundwater Contaminants: Redox Processes and EH-Values. Éd. Springer. (2000).

ESTCP (Environmental Security Technology Certification Program). 2004. Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents. (2004).

Ferrey, M. et Wilson, J. T.. 2002. Complete Natural Attenuation of PCE and TCE without the Accumulation of Vinyl Chloride. (Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA).

Ferrey, M., Wilkin, R., Ford, R. et Wilson, J.. 2004. Nonbiological Removal of *cis*-Dichloroethylene and 1,1-Dichloroethylene in Aquifer Sediment Containing Magnetite. *Environmental Science & Technology*, 38 (6), pp 1746–1752 (2004).

Helland, B. R., Alvarez, P. J. J. et Schnoor, J. L.. 1995. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride with elemental iron. *Journal of Hazardous Materials* 41 (1995) 205-216.

Holliger, C., Wohlfarth, G., et Diekert, G.. 1999. Reductive dechlorination in the energy metabolism of anaerobic bacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, 22 (1999), pp. 383-398.

Kendelewicz, T., Liu, P., Doyle, C., Brown Jr, G., Nelson, E. et Chambers, S.. 2000. Reaction of water with the (100) and (111) surfaces of Fe₃O₄. *Surface Science* 453 (2000) p.32–46.

Lalman, J. et Bagley, D.. 2000. Anaerobic degradation and inhibitory effects of linoleic acid. *Water Research*, Vol. 34, No. 17, pp. 4220-4228. (2000).

Lee, W. et Batchelor, B.. 2002a. Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Iron-Bearing Soil Minerals. 1. Pyrite and Magnetite. *Environmental Science Technology* 36, 5147-5154.

Lee, W. et Batchelor, B.. 2002b. Abiotic Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Iron-Bearing Soil Minerals. 2. Green Rust. *Environmental Science Technology* 36, 5348-5354.

Lee, W. et Batchelor, B.. 2003. Reductive Capacity of Natural Reductants. *Environmental Science Technology* 37, 535-541.

Lee, W. et Batchelor, B.. 2004. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by soil. *Chemosphere* 55, 705–713 (2004).

Lorah, M., Voytek, M., Kirshtein, J. et Jones, E.. 2003. Anaerobic Degradation of 1,1,2,2-Tetrachloroethane and Association with Microbial Communities in a Freshwater Tidal Wetland, Aberdeen Proving Ground, Maryland: Laboratory Experiments and Comparisons to Field Data. USGS Water-Resources Investigations Report 02–4157 (2003).

Lu, X., Kampbell, D. H. et Wilson, J. T.. 2006. Evaluation of the Role of *Dehalococcoides* Organisms in the Natural Attenuation of Chlorinated Ethylenes in Ground Water. USEPA (2006).

- Maymo-Gatell, X., Anguish, T. et Zinder, S. H.. 1999.** Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes and 1,2-Dichloroethane by “*Dehalococcoides ethenogenes*” 195. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 65, No. 7, p. 3108–3113. July 1999.
- Moretti, L.. 2005.** *In Situ* Bioremediation of DNAPL Source Zones. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation and Field Services Division (2005).
- Noubactep, C.. 2006.** Contaminant reduction at the surface of elemental iron: the end of a myth. Contaminant reduction at the surface of elemental iron: the end of a myth. – *Wissenschaftliche Mitteilungen*, 31: 173-179, Freiberg (ISSN 1433-128) (2006).
- OSHA** (Occupational Safety and Health Administration), Methods Development Team. 1999. Evaluation Guidelines for Air Sampling Methods Utilizing Chromatographic Analysis., États-Unis, 45pages. <<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/chromguide/chromguide.html>>.
- Rickard, D. et Luther, G. W.. 1997.** Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25°C and 125°C: the mechanism. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Vol. 61, No 1, pp. 135-147. (1997).
- Rustad, J., Felmy, A. et Bylaska, E.. 2003.** Molecular simulation of the magnetite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 5, pp. 1001–1016 (2003).
- Sbaratto, N.. 2005.** Formulation d’un donneur d’électrons pour accélérer la biodégradation naturelle des solvants chlorés dans un aquifère. Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en sciences de l’environnement, Université du Québec à Montréal. Mai 2005.
- Shin, M., Choi, H., Kim, D. et Baek, K.. 2008.** Effect of surfactant on reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. *Desalination* 223 299–307 (2008).

Singh, H., Löffler, F. E., et Fathepure, B. Z.. 2004. Aerobic biodegradation of vinyl chloride by a highly enriched mixed culture. *Biodegradation*, 15: 197–204 (2004).

Sung, Y., Fletcher, K. E., Ritalahti, K. M., Apkarian, R. P., Ramos-Hernandez, N., Sanford, R. A., Mesbah, N. M. et Löffler, F. E.. 2006. *Geobacter lovleyi* sp. nov. Strain SZ, a Novel Metal-Reducing and Tetrachloroethene-Dechlorinating Bacterium. *Applied and environmental microbiology*, p. 2775–2782 Vol. 72, No. 4. April 2006.

Tamura, H., Mita, K., Tanaka, A. et Ito, M.. 2001. Mechanism of Hydroxylation of Metal Oxide Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 243, 202–207 (2001).

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), Office of Solid Waste and Emergency Response. 2008. Green Remediation: Incorporating Sustainable Environmental Practices into Remediation of Contaminated Sites. EPA 542-R-08-002. April 2008.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2003a. Method 5030C: Purge and Trap for Aqueous Samples. 5030C Rév. 3., 14 pages. 2003a.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2003b. Method 8000C: Determinative Chromatographic Separations. 8000C Rév. 3., 66 pages. 2003b.

Wiedemeier, T. H., Swanson, M. A., Montoux, D. E., Gordon, E. K., Wilson, J. T., Wilson, B. H., Kampbell, D. H., Haas, P. E., Miller, R. N., Hansen, J. E. et Chapelle, F. H.. 1998. Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), Office of Research and Development, Washington DC.

Zhang, W. et Elliott, D.. 2006. Applications of Iron Nanoparticles for Groundwater Remediation. *Remediation* spring (2006).

APPENDICE A

LES PARTICULES DC

(Le résidu industriel)

A.1. Composition minéralogique des particules DC (analyse par DRX):

Minéraux	Pourcentage
Hématite (Fe_2O_3)	35,1%
Magnétite (Fe_3O_4)	43,9%
Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	3,9%
Quartz (SiO_2)	3,7%
Calcite (CaCO_3)	3,4%
$\text{Na}_{12}\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$	2,8%
Anhydrite (CaSO_4)	2,4%
Cryolite (Na_3AlF_6)	2,1%
Pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	2,0%
Gypse ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,8%

Tableau A1 : Composition minéralogique des particules DC.

A.2. Composition chimique des particules DC excluant l'oxygène (analyse par FRX) :

Éléments	Pourcentage
Fer	69,7%
Calcium	15,6%
Sodium	7,2%
Soufre	2,5%
Aluminium	1,2%
Potassium	0,9%
Silicium	0,9%
Titane	0,8%

Tableau A2 : Composition chimique des particules DC.

A.3. Composition minéralogique comparative des particules DC avant et après une exposition prolongée à l'eau distillée (3 jours dans le culbuteur) et un séchage subséquent (analyse par DRX) :

Minéraux	Brut	Eau
Hématite	35,1%	43,0%
Magnétite	43,9%	32,2%
Calcite	3,4%	14,9%
Portlandite	3,9%	0,0%
Quartz	3,7%	2,9%
Na ₃ AlF ₆	2,1%	4,2%
Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈ .27H ₂ O	2,8%	2,9%
Anhydrite	2,4%	0%
Gypse	0,8%	0%
Pirssonite (Carbonate de sodium-calcium)	2,0%	0%
Total	100%	100%

Tableau A3 : Comparaison minéralogique des particules DC.

A.4. Analyse granulométrique des particules DC :

La moyenne des 19 analyses granulométriques qui nous ont été fournies par l'aciérie en question nous permet de dresser le tableau suivant (pourcentage de particules retenues selon l'ouverture du tamis en μm) :

322 (μm)	135 (μm)	57 (μm)	24 (μm)	10 (μm)	4,2 (μm)	1,8 (μm)	0,8 (μm)	0,3 (μm)	0,1 (μm)
0%	1,4%	5,3%	18,4%	19,8%	15,3%	12,3%	9,5%	4,6%	8,3%

Tableau A4 : Granulométrie des particules DC.

Ce tableau nous permet de constater que :

- 1) environ 25% des particules sont de taille sub-micrométrique ($<1\mu\text{m}$).
- 2) plus de 8% des particules sont de taille nanométrique ($<0,1\mu\text{m}$).
- 3) 69,8% des particules ont un diamètre inférieur à $10\mu\text{m}$.
- 4) Aucune de ces particules n'excède $135,7\mu\text{m}$.

A.5. Analyses physico-chimiques des particules DC dans l'eau distillée (50,0 ml).

Quantité (g)	pH	redox (mV)
0,0	6,16	50
0,5 t1	11,99	-284
0,5t2	12,37	-307
1,0	12,65	-321
1,5	12,9	-330

Tableau A5 : Analyses physico-chimiques des particules DC.

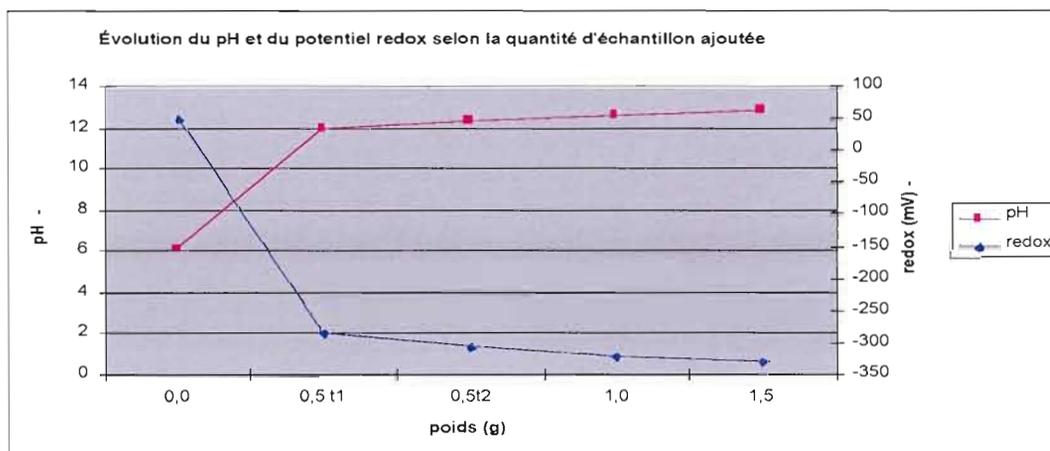


Figure A1 : Évolution du pH et du potentiel redox.

A.6. Tests environnementaux effectués sur les particules DC :

- 1) dissolution dans l'eau (norme internationale ISO787/3-1979).
- 2) lessivage de solide par la méthode TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, U.S EPA method 1311).
- 3) lessivage par la méthode SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, U.S EPA method 1312).
- 4) extraction au HCl (métaux extractibles au HCl 1N).
- 5) analyse des métaux extractibles totaux (HCl et HNO₃).

Les méthodes TCLP et SPLP sont aussi décrites dans le guide MA. 200-Mét. 1.1 de la CEAEQ (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec), soit la méthode d'analyse 'Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon', révisée le 2006-12-05 (3).

- 6) Analyse des fluorures selon la méthode 8029 du DR/2000 Spectrophotometer Procedures Manual (méthode approuvée par le USEPA) du fabricant Hach suite au lessivage par la méthode TCLP (déjà mentionnée).

APPENDICE B

FABRICATION DE L'ÉMULSION

B.1. Saponification :

Ingrédients :

- 1) Eau de robinet.
- 2) Huile de soya.
- 3) NaOH à 50%.

Le mélange est parfaitement homogène et prend l'aspect d'un liquide très visqueux et de couleur crème nommé '**savon #2**'.

La recette peut être ajustée selon les propriétés qui seront recherchées (viscosité, stabilité...). On laisse reposer les deux savons pour quelques jours (le savon #1 réalisé lors d'un premier essai n'a pas une stabilité satisfaisante).



Figure B1 : Savon #1 et #2 lors de la mise en bouteille; et après quelques jours de repos.

B.2. Émulsion biodégradable.

L'émulsion est composée d'huile de soya (la proportion d'huile recherchée dans l'émulsion est de 10%), d'eau, ainsi que de savon#2 et d'un émulsifiant alimentaire. Le savon et l'émulsifiant permettront de s'assurer de la stabilité et de l'homogénéité du produit final.

L'émulsion (nommée #2Bb) est uniforme et présente une stabilité satisfaisante. Elle a la texture d'un yogourt avec une petite fraction liquide sur le dessus qui semble assez adéquate pour en faire l'injection dans le sol. Les émulsion #2Ba et #1Ba réalisés lors des premiers essais sont également stables, mais un peu trop consistantes pour en faire l'injection. Elles n'ont pas été retenues pour cette raison.



Figure B2 : Émulsions #1Ba, #2Ba et #2Bb.

B.3. Ajout des particules DC à l'émulsion #2Bb.

Les particules DC sont ajoutées à la fin du processus, une fois que le mélange biodégradable est terminé. Ceci empêche les particules, fortement magnétiques, de former des agrégats. Au contact avec l'eau, elles forment des sphérules qui sont difficiles à disperser. L'émulsion doit avoir une texture assez consistante pour que les particules DC puissent être enrobées d'huile et ainsi former des micelles qui les garderont séparées.

Ingrédients :

-75,1 g de l'émulsion #2Bb

-25,0g de particules DC

25,0g de particules DC sont progressivement ajoutées à 75,1g de l'émulsion #2Bb qui contiendra donc 25,0 % de ces particules. Le tout est brassé avec une spatule en plastique pour obtenir un mélange uniforme où les particules sont dispersées de façon satisfaisante.

APPENDICE C

PROTOCOLE D'ATTÉNUATION NATURELLE

(adapté de Wiedemeier *et al.*, 1998)

Potentiel d'atténuation naturelle				
Analyse	Concentrations requises	Points alloués	Concentrations réelles	Points accordés
Oxygène*	<0.5 mg/L	3	0,15	3
Oxygène*	>5 mg/L	-3		
Nitrate*	<1 mg/L	2	1,3	0
Fer II*	>1 mg/L	3	0,01	0
Sulfate*	<20 mg/L	2	>70	2
Sulfide*	>1 mg/L	3	0,01	0
Méthane*	<0.5 mg/L	0	?	
	>0.5 mg/L	3	?	
Potentiel d'oxydo-réduction* (Redox)	<50 millivolts (mV)	1	-12	1
	<-100mV	2		
pH*	5 < pH < 9	0	7,15	0
	5 > pH > 9	-2		
Carbone organique total	> 20 mg/L	2	55	2
Température*	> 20°C	1	21,4	1
Dioxyde de carbone	>2x background	1	78mg/L	
Alcalinité	>2x background	1	0	
Chlorure*	>2x background	2	0,1	
Hydrogène	>1 nM	3	?	
Hydrogène	<1 nM	0	?	
Acides gras volatils	> 0.1 mg/L	2	8	2
BTEX*	> 0.1 mg/L	2	?	
Perchloroéthylène		0	586	
Trichloroéthylène*		0		
		2 ^{u/}	50	2
DCE*		0		
		2 ^{u/}	35	2
CV*		0	0	0

		2 ^{a/}		
1,1,1-Trichloroéthane*		0	0	0
DCA		2	0	0
Tetrachlorure de carbone		0	0	0
Chloroéthane*		2	0	0
Éthène/Éthane	>0.01 mg/L	2	?	
	>0.1 mg/L	3	?	
Chloroforme		0	0	0
		2	0	
Dichlorométhane		0	0	0
		2	0	
		total		15
Points	Interprétation			
0 à 5	Évidence insuffisante de biodégradation des solvants chlorés			
6 à 14	Évidence limitée de biodégradation des solvants chlorés			
15 à 20	Évidence adéquate de biodégradation des solvants chlorés			
> 20	Forte évidence de biodégradation des solvants chlorés			

Tableau C1 : Potentiel d'atténuation naturelle de l'eau contaminée.

APPENDICE D

DÉGRADATION ABIOTIQUE DU PCE PAR L'ENTREMISE DE PARTICULES DC

L'expérience visait à démontrer que les particules DC sont capables de dégrader le PCE de façon abiotique.

0,5g de particules DC sont pesés dans un contenant en verre de 40 ml. Celui-ci est complètement rempli d'eau distillée contenant une concentration approximative de 400 µg/l de PCE. Le contenant est ensuite scellé avec un bouchon hermétique muni d'un septum en teflon. La manipulation est ensuite répétée pour qu'il y ait un duplicat de l'expérience. Ceux-ci sont appelés DC(1) et DC(2). Un témoin est ensuite créé en remplissant un contenant identique avec la même eau (± 400 µg/l de PCE).

Tous les contenants sont ensuite mis dans le culbuteur pendant 48 heures. Des analyses de COVC et d'hydrocarbures volatils sont ensuite effectuées dans un laboratoire accrédité par le CEAEQ.

Résultats :

	Témoin (µg/l)	DC (1) (µg/l)	DC (2) (µg/l)
PCE	421	410	405
TCE	<1	<1	<1
DCE	<1	<1	<1
CV	<1	<1	<1
Méthane	<1	<1	<1
Acétylène/Éthylène	<1	40	40
Éthane	<1	<1	<1

Tableau D1 : Concentrations finales des COV d'intérêt.

Les réacteurs DC(1) et DC(2) contiennent des concentrations de PCE inférieures au réacteur témoin et des concentrations d'acétylène/éthylène de 40 µg/l, alors qu'elles sont nulles dans le réacteur témoin.

Les concentrations de PCE inférieures dans les réacteurs DC et la présence d'acétylène et/ou d'éthylène démontre que les particules DC sont capables de dégrader le PCE à travers des mécanismes abiotiques.

APPENDICE E

MÉTHODE ANALYTIQUE

Cette méthode analytique a été mise au point pour faire une analyse quantitative et qualitative de certains COVC qui peuvent être présents dans l'eau contaminée, soit les éthylènes chlorés et certains éthanes chlorés. La méthode en question suit toutes les recommandations du guide Ma.400-COV 1.1, édition : 2002-12-19 : Détermination des composés organiques volatils : dosage par « Purge and Trap » couplé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse de la CEAEQ (Centre d'expertise en analyses environnementales du Québec) (CEAEQ, 2002).

À l'aide d'une seringue «luer-lock gas-tight» de 5 ml, on injecte 5 ml d'un échantillon d'eau avec une quantité connue d'un standard interne dans un appareil nommé «purge and trap». Cette pièce d'équipement permet d'extraire et de concentrer les composés organiques volatils (COV) présents dans un échantillon aqueux. Les composés volatils sont extraits de la phase liquide en barbotant cette dernière («purge») et concentrés dans la trappe («trap») avant d'être injectés dans la colonne capillaire d'un chromatographe à phase gazeuse (CPG).

Le CPG comprend un système d'injection, de séparation et de détection qui permet l'identification et la quantification de certains COV pouvant être présents dans un mélange. Dans notre cas, l'injection est assurée par le système de P&T.

Le CPG permet de séparer les COV selon leur temps de rétention dans la colonne, qui est fonction de leur volatilité respective, et de quantifier la surface chromatographique de chacun de ceux-ci grâce à deux détecteurs, le «*détecteur à absorption électronique*» (ECD) et le «*détecteur à ionisation de flamme*» (FID).

Lorsqu'un composé est détecté par le CPG, il est illustré par un pic de rétention qui est fonction du débit du gaz vecteur, en l'occurrence l'hélium. L'emplacement de ce pic correspond au temps de rétention du composé dans la colonne (à partir du moment de l'injection) et permet l'identification du COV. La surface chromatographique du composé correspond à l'aire sous la courbe (ou pic) qui est délimitée par la base du graphique.

Chaque COVC a un standard interne et un détecteur qui lui est attribué. L'analyse comparative des surfaces chromatographiques et la courbe d'étalonnage du système analytique permet de quantifier les COVC qui peuvent être présents dans un échantillon.

Le CPG permet donc de faire une analyse qualitative et quantitative des COV qui peuvent être présents ou non dans un échantillon d'eau.

E.1.1 Le «purge and trap»

Marque : Tekmar-Dohrmann Velocity XPT Sample Concentrator.

Fonctionnement du «purge and trap»:

L'échantillon liquide est injecté dans une chambre de verre fermée (barboteur) à travers une valve d'injection. Un débit de gaz inerte (hélium) y circule pour faire barboter l'échantillon liquide («purge») afin d'en extraire les composés volatils. Ceux-ci sont peu à peu transférés dans une trappe adsorbante («trap») spécifique aux composés étudiés et à température ambiante où ils seront concentrés. La trappe est ensuite chauffée rapidement pour que les composés se désorbent de sa surface avant d'être transférés dans l'injecteur du CPG à l'aide d'un flux d'hélium. S'ensuit alors l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

E.1.2 Le chromatographe à phase gazeuse (CPG):

Marque : Varian 3800 Gas Chromatograph.

Fonctionnement du CPG:

Le CPG est muni d'une colonne capillaire de 60 mètres de long et ayant un diamètre intérieur de 0.25 mm. L'intérieur de cette colonne est recouvert d'un gel de silice, la phase stationnaire, qui permet de différencier les COV selon leur affinité avec celle-ci. Grâce aux plateaux théoriques de la colonne, il devient possible de séparer les composés selon un temps de rétention qui leur est propre.

La phase mobile consiste en un flux d'hélium et les composés volatils qui sont emportés avec lui vers la sortie de la colonne. Le débit d'hélium qui passe dans la colonne est constant, mais la pression dans celle-ci est fonction de sa température. Le système est programmé pour qu'il y ait des paliers de température distincts dans la colonne tout au long de l'analyse chromatographique, la pression subira donc des changements qui seront relatifs à la température.

La programmation du système ne doit d'aucune façon varier d'une analyse à l'autre puisque la fiabilité des analyses chromatographiques dépend de la constance du système. Toute variation de ses paramètres entraîne un changement des temps de rétention et peut modifier la surface chromatographique des composés en question faussant ainsi les résultats de l'analyse.

Deux détecteurs différents sont utilisés pour identifier et quantifier les pics de rétention: le «détecteur à ionisation de flamme» (FID) et le «détecteur à absorption électronique» (ECD). Ces deux détecteurs ont un fonctionnement différent, mais sont complémentaires en ce qui a trait à l'analyse des composés organiques volatils qui feront l'objet de cette recherche.

Chaque composé d'intérêt est attribué à un seul détecteur à l'exception des composés qui font partie du standard interne, notion qui sera expliquée plus tard.

Toute eau déionisée qui est utilisée dans le cadre de cette méthode analytique est distillée et purifiée à l'aide de l'appareil «Nanopure-Ultrapure water system» de Barnstead, et doit également être bouillie pendant environ 20 minutes avant d'être utilisée. L'eau qui est utilisée lors des injections a également été refroidie à la température ambiante.

E.2 Mise au point du système analytique:

Après s'être assuré que le système analytique est libre de toute contamination, les paramètres du système analytique sont ajustés pour optimiser les analyses. Ceux-ci sont inspirés de la méthode du CEAEQ dont il est question dans ce rapport (CEAEQ, 2002b). Des analyses de méthanol et des analytes d'intérêt serviront à peaufiner le système pour s'assurer de la stabilité des lectures chromatographiques et à établir le temps de rétention des composés d'intérêt.

E.2.1 Conditions du P&T et du CPG retenues.

Les conditions d'opération du P&T qui ont été utilisées sont les suivantes :

Température de la ligne de transfert	150 °C
Température de la valve	150 °C
Durée de la purge	5 minutes
Purge à sec ('dry purge')	0,25 minutes
Température de préchauffage pour désorption ('desorb')	245 °C
Durée de la désorption	2 minutes
Température de désorption	250 °C
Durée de la cuisson pour nettoyer le système ('bake')	13 minutes
Température de cuisson pour le nettoyage du système	260 °C
Débit de purge	40 mL/min

Tableau E1 : Conditions d'opération du P&T.

Les conditions d'opération du CPG sont les suivantes :

Colonne (SPB-624)	longueur : ±60 m diamètre interne : 0,25 mm phase stationnaire : 1,4 µm
Débit	1,8 mL/min, flux constant
'Split ratio'	50 : 1 jusqu'à 4 min. À 4 minutes, le 'split state' et 'split ratio' est mis à 'off'.
Température de l'injecteur	150 °C
Température initiale colonne	60 °C pendant 3,90 minutes
Palier de température de la colonne	Augmentation de 3 °C/min jusqu'à 85 °C Augmentation de 10 °C/min jusqu'à 120 °C Augmentation de 20 °C/min jusqu'à 150 °C Augmentation de 40 °C/min jusqu'à 200 °C
Température finale colonne	200 °C pendant 5 min
Temps d'analyse	26,48 minutes
Détecteur ECD	Température : 300 °C Range : 1 Time constant : fast
Détecteur FID	Température : 300 °C Range : 12 Time constant : fast

Tableau E2 : Conditions du CPG utilisées.

E.2.2 Les COVC analysés et le standard interne

Cette méthode d'analyse permettra de détecter et de calculer les concentrations de 8 COVC de la famille des chloroéthylènes et des chloroéthanes qui peuvent être présents dans de l'eau contaminée.

Nom du composé	Numéro CAS
Chlorure de vinyle	75-01-4
Cis-1,2-Dichloroéthylène	156-59-2
Trans-1,2-Dichloroéthylène	156-60-5
1,1-Dichloroéthylène	75-35-4
Trichloroéthylène	79-01-6
Tetrachloroéthylène	127-18-4
1,2-Dichloroéthane	107-06-2
1,1,1-Trichloroéthane	71-55-6

Tableau E3 : Liste des composés analysés et leur numéro CAS.

La concentration de ces composés est calculée en comparant leur surface chromatographique avec celle d'un composé qui lui est attribué dans le standard interne et dont la quantité est connue lors d'une analyse. Il s'agit d'injecter la même quantité de standard interne pour chacune des analyses. Il est à noter que le 1,4-Dichlorobutane n'est attribué à aucun des 8 COVC qui font l'objet de cette méthode analytique, mais est obligatoirement inclus dans le standard interne (il permet de quantifier les BTEX).

Nom du composé	Numéro CAS
Bromochlorométhane	74-97-5
2-Bromo-1-chloropropane	3017-95-6
1,4-Dichlorobutane	110-56-5

Tableau E4 : Liste des composés dans le standard interne et leur numéro CAS.

E.2.3 Séparation des composés et leur temps de rétention.

Chaque composé est injecté individuellement afin de repérer son temps de rétention. Celui-ci correspond au sommet du pic de rétention qui est lu par le CPG lors d'une analyse. La moyenne des temps de rétention pour chaque injection a permis d'attribuer un temps de rétention précis pour chaque composé. De plus, un détecteur et un standard interne ont pu être attribués à chacun des 8 COVC.

Nom du composé	Standard interne attitré	Détecteur	Temps de rétention
Chlorure de vinyle	Bromochlorométhane	FID	4,80
1,1-Dichloroéthylène	Bromochlorométhane	ECD	6,75
Trans-1,2-Dichloroéthylène	Bromochlorométhane	ECD	8,00
Cis-1,2-Dichloroéthylène	Bromochlorométhane	FID	9,90
1,1,1-Trichloroéthane	2-Bromo-1-chloropropane	ECD	11,05
1,2-Dichloroéthane	2-Bromo-1-chloropropane	ECD	11,93
Trichloroéthylène	2-Bromo-1-chloropropane	ECD	13,45
Perchloroéthylène	2-Bromo-1-chloropropane	FID	17,26
Nom du standard interne			
Bromochlorométhane		ECD et FID	10,45
2-Bromo-1-chloropropane		ECD et FID	16,85

Tableau E5 : Liste des COV, standard interne, détecteur attitrés et temps de rétention.

E.2.4 L'étalonnage du chromatographe à phase gazeuse (CPG)

Pour valider cette méthode d'analyse, il faut créer une courbe d'étalonnage pour déterminer les caractéristiques de la méthode d'analyse et s'assurer qu'elle respecte les critères d'acceptabilité du guide MA.400-COV11 de la CEAEQ.

Une solution, que l'on nomme «custom mix», contenant une concentration égale (2000 mg/l) des 8 COVC d'intérêt est diluée à divers degrés dans une solution de méthanol. Sept solutions de concentrations différentes sont ainsi créées. Toutefois, chacune des solutions contient la même concentration du standard interne.

L'analyse chromatographique de chaque solution est effectuée à cinq reprises et les résultats sont reportés sur un graphique pour calculer le domaine de linéarité, la pente, le coefficient de détermination, la limite de détection, la limite de quantification, le facteur de réponse et le pourcentage de déviation standard de la méthode d'analyse et ce, pour chaque composé.

Les sept solutions d'étalonnage contiennent chacune 79,7 mg/l du standard interne et les concentrations suivantes de «custom mix». Il est à noter que chaque solution est injectée avec de l'eau déionisée à raison de 1 µL par 5mL d'eau. Les concentrations réelles sont donc 5000 fois plus petites.

Solutions de l'étalonnage	Concentrations des solutions d'étalonnage	Concentrations réelles
#1	10 mg/l	2 µg/l
#2	20 mg/l	4 µg/l
#3	40 mg/l	8 µg/l
#4	80 mg/l	16 µg/l
#5	160 mg/l	32 µg/l
#6	320 mg/l	64 µg/l
#7	640 mg/l	128 µg/l

Tableau E6 : Concentration des solutions d'étalonnage.

La concentration réelle de standard interne est de 15,94 µg/l dans chacune des solutions.

*Les deux détecteurs sont utilisés selon la nature et le comportement des analytes en question. Puisque le ECD est très sensible aux atomes de chlore, les composés tri et tetrachlorés auront tendance à donner des lectures saturées au-delà d'une certaine concentration. Ceci nous oblige à utiliser le FID pour quantifier le PCE et à limiter le domaine de linéarité du TCE et du TCA à 64 µg/l, ce qu'on notera plus loin.

On injecte chaque solution cinq fois et la moyenne des lectures (aire sous la courbe) permet de tracer une courbe d'étalonnage pour chaque composé. Celle-ci représente le rapport A_S/A_{SI} en fonction de la concentration connue de l'analyte (A_S est l'aire du pic de l'analyte, A_{SI} est l'aire du pic du standard interne attitré).

E.3. Critères de contrôle et d'acceptabilité du système analytique.

Selon le guide Ma.400-COV 1.1 de la CEAEQ (2002):

- la surface des standards internes ne doit pas varier de $\pm 20\%$ d'une analyse à l'autre.
- la surface des analytes ne doit pas varier de plus que 30% pour les répliques dont la concentration est supérieure à 10 fois la limite de détection du composé.
- le coefficient de détermination doit être supérieur à 0,995 pour 90% des composés.
- le pourcentage de la déviation standard doit être inférieur à 20% pour 90% des composés.
- un contrôle d'étalon volumétrique de concentration moyenne doit être effectué à tous les 10 échantillons. Soit la solution d'étalonnage de 32 ou de 64 µg/l.

E.4. Résultats de la courbe d'étalonnage et caractéristiques de la méthode analytique.

Après avoir effectué toutes les injections et vérifié les résultats, nous avons pu calculer les caractéristiques de la méthode à l'aide des équations présentées en annexe I. Les injections pour la concentration d'étalonnage de 32 µg/l ont été négligées puisque ceci permettait d'améliorer grandement les résultats et de respecter les critères d'acceptabilité du guide Ma.400-COV1.1 de la CEAEQ (2002). La courbe d'étalonnage a été élaborée à l'aide de la méthode de la régression linéaire.

E.4.1. Pente et coefficient de détermination (R^2) :

Les pentes des droites et le R^2 obtenus pour chaque composé sont les suivants :

Nom du composé	Pente de la droite	R^2
Chlorure de vinyle	0,196	0,9990
Cis-1,2-Dichloroéthylène	0,154	0,9999
Trans-1,2-Dichloroéthylène	0,307	0,9998
1,1-Dichloroéthylène	0,005	0,9987
Trichloroéthylène	0,254	0,9999
Tetrachloroéthylène	0,048	0,9991
1,2-Dichloroéthane	0,008	0,9995
1,1,1-Trichloroéthane	0,449	0,9994

Tableau E7 : Pente et R^2 de la méthode analytique.

Le protocole permet donc de mesurer les 8 COVC en question avec un coefficient de détermination (R^2) satisfaisant. Le R^2 est supérieur à 0,995 pour 100% des composés, ce qui respecte les exigences de la CEAQ en ce sens (CEAEQ, 2002b).

E.4.2. Facteur de réponse moyen et pourcentage de déviation standard :

Le facteur de réponse moyen est calculé pour chaque composé et ce, à partir de chaque injection pour chacune des concentrations d'étalonnage. Le facteur de réponse moyen est utilisé pour calculer la concentration de chacun des 8 COVC dans les échantillons inconnus. Le pourcentage de déviation standard est calculé à l'aide des facteurs de réponse individuels et moyen. Selon le guide Ma.400-COV 1.1 du CEAEQ, un minimum de trois points d'étalonnage est nécessaire pour calculer les facteur de réponse moyen et pourcentage de déviation standard.

Nom du composé	Facteur de réponse moyen	% de déviation standard
Chlorure de vinyle	2,717	10,2
Cis-1,2-Dichloroéthylène	2,323	9,0
Trans-1,2-Dichloroéthylène	0,008	4,8
1,1-Dichloroéthylène	0,069	7,7
Trichloroéthylène	3,789	5,3
Perchloroéthylène	0,728	8,4
1,2-Dichloroéthane	0,139	6,6
1,1,1-Trichloroéthane	6,901	4,8

Tableau E8 : Facteur de réponse moyen et pourcentage de déviation standard de la méthode.

Le pourcentage de déviation standard est largement inférieur à 20% pour tous les composés, ce qui satisfait aux exigences du CEAEQ.

E.4.3 Les limites de détection et de quantification (en µg/L).

Composés	Limite de détection	Limite de quantification
Chlorure de vinyle	2	8
Cis-1,2-Dichloroéthylène	1	3
Trans-1,2-Dichloroéthylène	2	6
1,1-Dichloroéthylène	4	12
Trichloroéthylène	1	2
Tetrachloroéthylène	3	10
1,2-Dichloroéthane	2	6
1,1,1-Trichloroéthane	1	3

Tableau E9 : Limites de détection et de quantification de la méthode.

E.4.4 Les domaines de linéarité.

Les domaines de linéarité retenus varient selon les composés. Ils tiennent compte des concentrations où ceux-ci ne sont pas perçus par le CPG ou des concentrations où le signal dépasse le niveau de saturation du CPG.

Composés	Domaine de linéarité
Chlorure de vinyle	4 à 128 µg/l
Cis-1,2-Dichloroéthylène	4 à 128 µg/l
Trans-1,2-Dichloroéthylène	16 à 128 µg/l
1,1-Dichloroéthylène	4 à 128 µg/l
Trichloroéthylène	2 à 64 µg/l
Perchloroéthylène	4 à 128 µg/l
1,2-Dichloroéthane	4 à 128 µg/l
1,1,1-Trichloroéthane	2 à 64 µg/l

Tableau E10 : Domaines de linéarité de la méthode.

*Il faut noter que les limites de détection sont calculées à partir de la droite de régression et non en fonction de la capacité de lecture du CPG. Le domaine de linéarité est celui qui a servi à établir la courbe de régression linéaire basé sur la capacité de lecture du CPG. D'où les concentrations qui peuvent être inférieure à la limite de détection calculée. Toutefois, lors d'une analyse, la limite de détection devient la référence et toute concentration inférieure à celle-ci sera notée comme suit : <LD, où LD est exprimée en µg/L.

E.5. Protocole d'analyse des COVC.

Avant toute analyse :

-nettoyer les seringues et le barboteur du 'purge and trap' avec plusieurs rinçages de méthanol et d'eau déionisée.

-effectuer ensuite une cuisson («bake») du P&T.

-conditionner la colonne en augmentant la température du four à 200°C pour au moins 20 minutes.

-s'assurer que le système analytique est libre de toute contamination. Pour ce faire, il faut analyser un blanc, c'est-à-dire 5mL d'eau déionisée à température ambiante. Si une contamination est décelée, nettoyer le barboteur du P&T avec du méthanol dilué dans de l'eau déionisée (rapport 1 :5000) et effectuer une cuisson pour le nettoyage du système («bake»). Si la contamination persiste, nettoyer tout le système, c'est-à-dire les seringues de 10mL «gas-tight luer-lock», les contenants d'eau (bêchers), le P&T et le CPG avec du méthanol.

*Toute l'eau déionisée qui est utilisée dans le cadre de cette méthode qui transite par ou entre en contact avec les seringues et les appareils est bouillie pendant au moins 20 minutes le jour même de son utilisation et refroidie à la température ambiante.

Une fois que le système est prêt, l'échantillon est filtré à travers un filtre de $0,45\mu\text{m}$ qui est fixé sur le bout de la seringue «luer-lock» de 10mL. On recueille ainsi 5 mL de l'échantillon en s'assurant d'avoir évacué les bulles d'air pouvant être présentes dans la seringue. $1\mu\text{L}$ du standard interne dilué dans le méthanol ($79,7\text{ mg/l}$) est ajouté dans la seringue «luer-lock». Le tout est ensuite injecté dans le P&T pour en effectuer l'analyse.

Si la première analyse révèle des concentrations qui sont à l'extérieur du domaine de linéarité, il faut effectuer une dilution adéquate de l'échantillon. Les résultats seront obtenus en utilisant l'équation adéquate en annexe I et en faisant la moyenne de triplicats.

Après 10 lectures, il faut faire l'analyse d'une solution d'étalonnage de concentration intermédiaire (32 ou $64\mu\text{g/l}$) pour vérifier que le système analytique satisfait aux critères d'acceptabilité décrits dans la partie 4 de la méthode.

Par ailleurs, l'échantillon devra être analysé à l'intérieur d'une période de 7 jours maximum après avoir été prélevé. Celui-ci doit également être conservé à basse température (environ 4°C) et à l'abri de la lumière dans un contenant en verre clair ou ambré muni d'un bouchon avec un septum en silicone. La bouteille doit être libre d'air après le remplissage, fermée avec un bouchon hermétique et préférablement entreposée avec le bouchon vers le bas pour éviter la formation d'un «head space» (espace entre le liquide et le bouchon causé par la formation de produits de dégradation gazeux et la perte possible de substances volatiles).

E.6. Équations pour le calcul des concentrations, pour les limites de détection et les limites de quantification du système.

1) Calcul de la concentration d'un composé dans un échantillon inconnu à l'aide du facteur de réponse moyen (moyenne des facteurs de réponse pour un composé donné) :

$$C_{éch} = \frac{A_S \times C_{SI}}{FR_{moy} \times A_{SI}}$$

Où l'équation du facteur de réponse est :

$$FR = \frac{A_S \times C_{SI}}{A_{SI} \times C_S}$$

$C_{éch}$: Concentration du composé d'intérêt dans l'échantillon
A_S : Aire du pic du composé
C_{SI} : Concentration du standard interne injecté
FR_{moy} : facteur de réponse moyen du composé d'intérêt
A_{SI} : Aire du pic du standard interne attitré.
FR : Facteur de réponse du composé d'intérêt
C_S : Concentration du composé injecté

2) Équation de la limite de détection du système pour un composé :

$$LD = \frac{3 \times ESE}{A}$$

Équation de la limite de quantification :

$$LQ = \frac{10 \times ESE}{A}$$

Où l'équation de l'erreur standard sur l'estimé est :

$$ESE = \sqrt{\frac{\sum (Y_{obs} - Y_{est})^2}{(n - 2)}}$$

LD : Limite de détection
ESE : Erreur standard sur l'estimé
A : Sensibilité analytique (pente de la droite de régression).
Y_{obs} : Réponse observée
Y_{est} : Réponse calculée à partir de la droite de régression
n : Nombre d'observations.
LQ : limite de quantification