



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Université de Lorraine
Ecole doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés UMR 7274
Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux UMR 7360

Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE
Spécialité Génie des Procédés et des Produits

par

Bérénice RANC

Oxydation chimique *in situ* de la zone non saturée de sols contaminés par du goudron de houille : du laboratoire au terrain

M. Khalil HANNA	Professeur, ENSC Rennes	Rapporteur
M. Éric VAN HULLEBUSCH	Professeur, IHE Delft Institute for Water Education	Rapporteur
M. Philippe BATAILLARD	Chef de projet, BRGM	Examineur
M. Jean Louis MOREL	Professeur, Université de Lorraine	Examineur
Mme Marie-Odile SIMONNOT	Professeure, Université de Lorraine	Directrice de thèse
M. Pierre FAURE	Directeur de recherche, CNRS	Co-directeur de thèse
Mme Véronique CROZE	Directeur général, Element Terre	Invitée
Mme Catherine LORGEUX	Ingénieure de recherche, CNRS	Invitée
M. Jean-Baptiste ROBLET	Responsable adjoint, ICF Environnement	Invité

Soutenue publiquement le 23 juin 2017

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP)
Université de Lorraine – CNRS (UMR 7274)
1, rue Grandville BP20451
F-54001 Nancy Cedex

Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC)
Site Aiguillettes
Université de Lorraine – CNRS (UMR 7360)
Faculté des Sciences et Techniques BP70239
F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

REMERCIEMENTS

Tant de personnes ont croisé ma route ces trois dernières années (et des poussières...) que je ne peux que commencer par remercier chacune d'elle, pour avoir apporté chacune à sa manière sa pierre à l'édifice que représente cette thèse.

Mes premières pensées sont dirigées vers mes directeurs de thèse : Marie-Odile Simonnot, pour ses « suggestions » qui m'ont toujours poussée à aller encore plus loin, et Pierre Faure, pour nos nombreux brainstormings qui ont apporté une cohérence à l'ensemble des travaux effectués. Ces derniers n'auraient jamais vu le jour sans l'implication de la société ICF Environnement, par le biais de Véronique Croze, qui m'a accordé son entière confiance dès le début, et Jean-Baptiste Roblet, pour avoir repris le flambeau à un moment charnière et délicat de la thèse. J'ai beaucoup appris à vos côtés et suis maintenant prête à entrer de plain-pied dans la deuxième partie de ma vie active.

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : un grand merci à Khalil Hanna et Éric Van Hullebusch pour avoir pris le temps de le juger en tant que rapporteurs, et à Philippe Bataillard et Jean Louis Morel pour avoir accepté de l'examiner.

La thèse s'inscrit dans le cadre du projet BIOXYVAL. Je remercie donc les partenaires du consortium, les financeurs, l'ADEME et l'Association Nationale de Recherche et de la Technologie (ANRT), ainsi qu'ArcelorMittal, pour avoir mis à disposition le site de Moyeuve-Grande.

Ces travaux ont été réalisés au sein du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) ainsi qu'au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC). C'est pourquoi je remercie leur directeur respectif, Laurent Falk et Fabien Thomas, pour leur accueil, ainsi que les personnels administratifs, techniques et scientifiques. Je pense en particulier à Véronique Leroy, Steve Pontvianne, Christine Friry et Cécile Lorentz pour les services rendus. De plus, une grande partie de mes expériences au laboratoire et de mes analyses a été réalisée au sein de la plateforme Géochimie Organique du laboratoire GeoRessources. Je remercie donc son directeur, Jacques Pironon, et plus particulièrement Catherine Lorgeoux, pour ses nombreux conseils mais aussi pour nos discussions et fous rires au détour d'un GC. Encore merci d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Merci également à Delphine Catteloin, pour sa bienveillance et son aide (surtout lorsque je faisais particulièrement souffrir l'ASE et le lyoph !), et Gilles Bessaque, pour être toujours parvenu à répondre à mes demandes d'outils en tout genre.

Un certain nombre d'analyses complémentaires a été réalisé en collaboration avec différents laboratoires. Au sein du LIEC, je remercie Angelina Razafitianamaharavo pour les mesures de surface spécifique, Isabelle Bihannic et Renaud Gley pour les analyses DRX, et David Billet, Géraldine Kitzinger et Hervé Marmier pour les analyses CI et ICP. Un merci tout particulier à Coralie Biache, également du LIEC, pour les analyses Td-GC-MS mais surtout pour l'aide inestimable apportée tout au long de la thèse, que ce soit pour la vie de laboratoire que pour le soutien personnel sans faille. Au sein de GeoRessources, je remercie Odile Barres pour les analyses IR et Claire Pacini-Petitjean et Andreï Lecomte pour la séance de MEB. Enfin, je remercie Pierrick Durand, du Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM²), pour les analyses DRX.

Le GISFI a joué un rôle clé dans la réalisation de la thèse, notamment pour la partie terrain. Je tiens donc à sincèrement remercier Noële Enjelvin pour avoir mis à disposition les parcelles lysimétriques. Je vais finir de les réparer, promis ! Une Enorme (le « e » majuscule n'est pas une faute d'orthographe) pensée pour Adeline Combat et Yannick Cazes, pour leur aide précieuse lors des injections, que ce soit à 35 ou à -15 °C, à 7 ou à 21 h. Ils ont bravé avec moi les quelques semaines,

qui se sont vite transformées en mois, les plus intenses de ma vie, d'un point de vue professionnel mais également personnel. Juste merci. Je n'oublie pas non plus Rémi Baldo et les équipes de PROGEPI et GISFItech, plus particulièrement Jade Diemunsch et Hélène Guéniot, pour leur accompagnement lors de la mise en place des essais. En finissant par Bruno Ferrando, d'ICF Environnement, ou devrais-je dire Le Magicien, qui a dimensionné et mis en place l'ensemble du dispositif expérimental. Merci pour sa grande patience et disponibilité. Je sais maintenant me servir d'une petite dizaine de clés différentes et ai enfin retenu qu'on fermait une vanne en la tournant dans le sens horaire !

Je pense maintenant à toutes les personnes rencontrées au travail que je n'ai pas encore citées mais avec qui j'ai passé des moments inoubliables. Du côté LRGP, je pense à Claire, Jérémy, Julien, Florent, Lucie, Marie, Mathilde, Vivian, Xin, Yingxin et Zeinab. Du côté GeoRessources/LIEC, je pense à Camilo, Charlotte, Clotilde, Dimitrios, Johanne, Marie-Astrid (ou MAD pour les intimes), Marine, Ogier, Robin et Valéry. Sans oublier toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu discuter avec plaisir autour de repas, barbecues, cafés *etc.* : Aurélien, Baptiste, Laurence, Marie-Noëlle, Raymond, Seyed, Thierry, Yann, et tant d'autres encore.

Mes derniers mots sont bien évidemment pour mes proches, déjà là pour moi bien avant la thèse et avec qui je compte parcourir encore un bon bout de chemin. Merci à la team Chimie Paris (spéciale dédicace au Van !), pour les nombreux week-ends de folie passés ensemble et qui me faisaient complètement oublier le travail. Merci à Thomas, pour sa présence et son soutien lors des moments les plus heureux comme les plus durs. Enfin, le plus grand des mercis est dirigé vers ma famille, en particulier mes parents et mes sœurs, pour leur amour inconditionnel.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
1. Introduction	7
2. Les Composés Aromatiques Polycycliques dans les sols industriels.....	7
2.1. Caractéristiques principales des CAP et des HAP	7
2.1.1. Les HAP, une sous-famille de CAP	7
2.1.2. Propriétés physico-chimiques	8
2.1.3. Toxicité des HAP et de leurs produits de dégradation	10
2.2. Les CAP dans l'environnement et les sols industriels	12
2.2.1. Sol sain et sol pollué	12
2.2.2. Origines des HAP et présence dans l'environnement	13
2.2.3. La complexité des sols industriels	13
2.2.4. Techniques de dépollution actuelles des sols industriels contaminés par des HAP ..	17
3. Traitement des HAP par oxydation chimique <i>in situ</i> (ISCO)	19
3.1. Principe et mécanismes réactionnels.....	19
3.1.1. Définition	19
3.1.2. Premier mécanisme : transfert d'électrons.....	19
3.1.3. Deuxième mécanisme : formation de radicaux libres.....	20
3.2. Oxydants usuels.....	20
3.2.1. Permanganate	20
3.2.2. Réactif de Fenton	22
3.2.3. Persulfate.....	26
3.2.4. Résumé des points forts et faibles de chaque oxydant.....	29
3.3. Amélioration du traitement physico-chimique	30
3.3.1. Chauffage modéré du sol	30
3.3.2. Utilisation d'agents solubilisants.....	30
3.3.3. Electroremédiation.....	34
4. Refonctionnalisation du sol après ISCO	36
4.1. Impacts de l'ISCO sur le sol traité	36
4.2. Opérations de finition.....	36
4.2.1. Reconstruction du sol	36
4.2.2. Phytoremédiation.....	37

4.2.3. Bioremédiation.....	38
5. De l'échelle du laboratoire à l'échelle du terrain	38
5.1. Caractérisation du site pollué	38
5.2. L'échelle du laboratoire.....	39
5.3. L'échelle du pilote	40
5.4. L'échelle du terrain.....	40
5.4.1. Méthodes d'injection de l'oxydant dans le sol.....	40
5.4.2. Durée du traitement.....	43
6. Conclusions	43
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	
1. Introduction	49
2. Matériels.....	49
2.1. Produits chimiques.....	49
2.2. Echantillons de sols et de goudrons de houille	49
2.2.1. Sol et goudron de houille de cokerie.....	50
2.2.2. Sol d'usine à gaz	50
2.2.3. Goudron de houille d'usine à gaz	50
3. Méthodes.....	51
3.1. Doses d'oxydant : la demande stœchiométrique en oxydant (DSO)	51
3.1.1. Détermination de la demande stœchiométrique en oxydant des CAP	51
3.1.2. Détermination de la demande stœchiométrique en oxydant de la MOE.....	53
3.2. La méthodologie des Plans d'Expériences (DOE)	53
3.3. Analyse des sols.....	54
3.3.1. Déshydratation des sols par lyophilisation.....	54
3.3.2. Extraction de la matière organique soluble	55
3.3.3. Quantification des CAP par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS)	57
3.4. Analyse des eaux	59
3.4.1. Mesures physico-chimiques	59
3.4.2. Dosage des oxydants résiduels.....	59
3.4.3. Analyse des anions par chromatographie ionique	60
3.4.4. Analyse de la matière organique présente dans les eaux	60
3.5. Caractérisation des terres.....	62
3.5.1. Caractérisation physico-chimique	62
3.5.2. Matrice minérale	64
3.5.3. Matières organiques.....	65

CHAPITRE III : OPTIMISATION DE L'OXYDATION CHIMIQUE EN LABORATOIRE

1.	Introduction	69
2.	Caractérisation des terres de cokerie et d'usine à gaz étudiées	69
2.1.	Caractérisation physico-chimique.....	69
2.2.	Matrice minérale	69
2.2.1.	Teneurs en carbonates, fer et éléments-traces métalliques (ETM).....	69
2.2.2.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	70
2.2.3.	Diffraction des rayons X (DRX)	71
2.3.	Matières organiques.....	72
2.3.1.	Teneurs en COT, MOE et CAP	72
2.3.2.	Spectroscopie Infrarouge (IR) des extraits organiques des terres CK et UG	73
2.3.3.	Pétrographie organique	73
2.4.	Représentativité des terres CK et UG.....	74
3.	Protocole expérimental commun aux expériences d'oxydation chimique en batch	75
4.	Oxydation chimique	76
4.1.	Mode opératoire	76
4.1.1.	Solutions oxydantes.....	76
4.1.2.	Plans d'expériences	76
4.1.3.	Protocole expérimental spécifique à ces expériences	77
4.1.4.	Paramètres suivis.....	77
4.2.	Résultats.....	77
4.2.1.	pH et potentiel d'oxydoréduction (E_h)	77
4.2.2.	MOE, HAP et CAP-O.....	77
4.3.	Conclusions	78
5.	Oxydation chimique combinée à l'ajout de surfactant	78
5.1.	Caractéristiques des trois surfactants étudiés	79
5.2.	Détermination de la consommation de surfactant par les oxydants	79
5.2.1.	Protocole expérimental spécifique à ces expériences	80
5.2.2.	Résultats	80
5.3.	Oxydations chimiques en présence de surfactant à concentration modérée.....	80
5.3.1.	Protocole expérimental spécifique à ces expériences	80
5.3.2.	Résultats	81
5.3.3.	Conclusions.....	82
5.4.	Expérience complémentaire : oxydation chimique au permanganate de la terre CK en présence de surfactant à concentration élevée.....	82

5.4.1.	Protocole expérimental spécifique à ces expériences	82
5.4.2.	Résultats	82
5.4.3.	Conclusions.....	83
5.5.	Conclusions	83
6.	Application d'un traitement thermique avant ou pendant oxydation chimique	83
6.1.	Comparaison de l'efficacité d'un traitement thermique avant ou pendant oxydation	83
6.1.1.	Protocoles expérimentaux spécifiques à ces expériences	84
6.1.2.	Résultats	85
6.1.3.	Discussion	90
6.1.4.	Conclusions.....	94
6.2.	Optimisation du traitement thermique	94
6.2.1.	Influence de la durée du préchauffage à 90 °C des terres avant oxydation au permanganate	94
6.2.2.	Influence de la température de chauffage lors de l'oxydation au persulfate.....	97
6.2.3.	Influence de la durée de chauffage lors de l'oxydation au persulfate.....	99
7.	Compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation chimique de sols contaminés par des CAP	101
7.1.	Comment expliquer la différence de réactivité des terres de cokerie et d'usine à gaz ? ...	101
7.2.	Evolution de la disponibilité des HAP suite à un préchauffage du sol avant oxydation chimique	103
7.2.1.	Matériels et Méthodes.....	103
7.2.2.	Résultats	103
7.2.3.	Conclusions.....	105
7.3.	Comment expliquer le comportement particulier de la terre UG ?.....	105
7.3.1.	Influence de la méthode d'extraction organique sur les terres CK et UG préchauffées et/ou oxydées.....	106
7.3.2.	Caractérisation des terres CK et UG préchauffées	106
7.3.3.	Conclusions.....	107
8.	Conclusions	108
CHAPITRE IV : OXYDATIONS CHIMIQUES <i>IN SITU</i> EN PARCELLES LYSIMÉTRIQUES....		
1.	Introduction	113
2.	Description du dispositif pilote	113
3.	Mise en place des essais d'oxydation chimique <i>in situ</i> de la terre CK dans les parcelles lysimétriques	114
3.1.	Prélèvement de la terre CK.....	114
3.2.	Remplissage des parcelles lysimétriques	115

3.3.	Description des modalités de traitement.....	115
3.4.	Description des techniques d'injection et de chauffage des parcelles lysimétriques	116
3.4.1.	Injection des oxydants.....	116
3.4.2.	Chauffage des parcelles lysimétriques	118
3.5.	Prélèvements et analyses des échantillons de sol et d'eau	120
3.5.1.	Sol	120
3.5.2.	Eau	121
4.	Caractérisation initiale de la terre CK dans les huit parcelles lysimétriques.....	121
4.1.	Caractérisation physico-chimique.....	121
4.2.	Matrice minérale	122
4.3.	Matières organiques.....	123
4.3.1.	Correction des teneurs en matières organiques	123
4.3.2.	Teneurs corrigées en matières organiques	124
4.4.	Caractérisation des eaux en sortie des parcelles lysimétriques.....	125
5.	Résultats.....	127
5.1.	Dégradation de la MOE et des CAP dans la terre CK suite aux traitements oxydants	127
5.1.1.	Teneurs résiduelles obtenues après traitement	127
5.1.2.	Prise en compte de l'augmentation de masse des terres pendant traitement	128
5.1.3.	Dégradations corrigées de la MOE, des HAP et des CAP-O.....	133
5.2.	Evolution de la température dans la terre CK pendant le traitement oxydant	136
5.2.1.	Evolution de la température dans les parcelles lysimétriques traitées au permanganate	136
5.2.2.	Evolution de la température dans les parcelles lysimétriques SC.....	139
5.3.	Suivi des eaux en sortie des parcelles lysimétriques	141
5.3.1.	Concentration résiduelle en oxydant et température des eaux	141
5.3.2.	pH et potentiel d'oxydo-réduction (E_h) des eaux.....	142
6.	Analyse technique, économique et environnementale des traitements oxydants.....	142
6.1.	Analyse technique	142
6.1.1.	Traitements à base de permanganate	142
6.1.2.	Traitements à base de persulfate.....	143
6.1.3.	Mise en œuvre des oxydations avec soutien thermique	144
6.2.	Analyse économique	144
6.3.	Analyse environnementale	145
6.3.1.	Traitements à base de permanganate	145
6.3.2.	Traitements à base de persulfate.....	147
6.3.3.	Emissions de dioxyde de carbone (CO_2).....	148

7. Conclusions	150
7.1. Comparaison des quatre traitements oxydants	150
7.2. Optimisations envisageables	152
7.2.1. Traitements à base de permanganate (M et MP)	152
7.2.2. Traitements à base de persulfate (S et SC)	152
7.2.3. Analyse de Cycle de Vie des traitements oxydants	153
7.3. Sélection des meilleurs traitements oxydants.....	153
DISCUSSION GENERALE	
1. Introduction	157
2. Synthèse et comparaison des résultats obtenus à chaque échelle	158
2.1. Synthèse des résultats obtenus à chaque échelle.....	158
2.1.1. Recherches bibliographiques	158
2.1.2. Oxydations chimiques au laboratoire.....	159
2.1.3. Oxydations chimiques en parcelles lysimétriques (pilote).....	159
2.2. Comparaison des résultats obtenus à chaque échelle	161
2.2.1. Comparaison de la bibliographie et des oxydations chimiques effectuées au laboratoire.....	161
2.2.2. Comparaison des oxydations chimiques effectuées au laboratoire et en parcelles lysimétriques (pilote).....	162
2.3. Conclusions	163
3. Limites et perspectives.....	163
3.1. Paramètres à optimiser aux échelles du laboratoire et du pilote	163
3.1.1. Permanganate	163
3.1.2. Persulfate.....	163
3.1.3. Peroxyde d'hydrogène	164
3.1.4. Différence de réactivité entre les terres de cokerie et d'usine à gaz.....	164
3.2. Faisabilité des traitements en grandeurs réelles.....	164
3.2.1. Représentativité des oxydations chimiques mises en œuvre en parcelles lysimétriques ?	164
3.2.2. Paramètres à prendre en compte pour l'application potentielle des traitements oxydants à l'échelle de la friche industrielle	165
CONCLUSION.....	
REFERENCES.....	
ANNEXES	
1. Annexe 1 - Classification et étiquetage harmonisés européen des substances chimiques cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR)	199

1.1.	Légende des tableaux.....	199
1.1.1.	Mentions de danger	199
1.1.2.	Carcinogénicité	199
1.1.3.	Mutagénicité	199
1.1.4.	Toxicité pour la reproduction.....	199
1.2.	HAP	200
1.3.	Mélange de HAP	201
1.4.	Références	202
2.	Annexe 2 - Utilisation d'agents solubilisants sur des sols pollués par des HAP	203
2.1.	Résumé des données récoltées dans la bibliographie (contamination réelle).....	203
2.2.	Références	206
3.	Annexe 3 - Oxydations chimiques de deux goudrons de houille de cokerie ou d'usine à gaz	209
3.1.	Mode opératoire	209
3.1.1.	Préparation des solutions-mères de goudron de houille.....	209
3.1.2.	Dopage du sable en goudron de houille.....	209
3.1.3.	Oxydations chimiques	210
3.2.	Résultats.....	211
3.2.1.	pH	211
3.2.2.	Teneurs en MOE et CAP	211
3.2.3.	Comparaison des expériences avec les goudrons GCK et GUG.....	213
3.3.	Discussion.....	214
3.3.1.	Représentativité du goudron de houille d'usine à gaz étudié (GUG) ?.....	214
3.3.2.	Augmentation des teneurs en MOE des échantillons traités au persulfate activé.	215
3.4.	Conclusions	216
3.5.	Références	216
4.	Annexe 4 - Caractérisation des terres CK et UG chauffées (laboratoire).....	217
4.1.	Diffraction des rayons X (DRX)	217
4.2.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	218
4.3.	Spectroscopie Infrarouge (IR)	219
5.	Annexe 5 - Analyse de sensibilité de la correction 1	220
5.1.	Paramètres pris en compte dans les plans d'expériences	220
5.2.	Résultats des plans d'expériences	220
6.	Annexe 6 - Caractérisation de la terre CK suite au traitement des parcelles lysimétriques	222

6.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	222
6.2.	Diffraction des rayons X (DRX)	223

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure 1 : Principaux verrous et challenges de l'ISCO dans la zone non saturée (ZNS) de sols industriels fortement contaminés par du goudron de houille.....	2
Figure 2 : Seize HAP classés prioritaires par l'US EPA (en gras : nom, acronyme)	8
Figure 3 : Toxicité comparée entre Phe, Ant et leurs dérivés respectifs.	11
Figure 4 : Toxicité comparée entre Flua, B[a]A, B[a]P et leurs dérivés.	12
Figure 5 : Cokerie en activité (Drocourt, Hauts-de-France, vers 1960).....	14
Figure 6 : Séquestration des HAP dans le sol en fonction du temps (adaptée de (Naidu 2014))	16
Figure 7 : Schémas de principe du traitement en bioterre, du compostage et de l'épandage	18
Figure 8 : Règle du gamma (citée dans (Simonnot and Croze 2012))	19
Figure 9 : Micelle directe (en jaune : composé hydrophobe piégé).....	31
Figure 10 : Exemple de surfactant "Gemini" (Paria 2008).....	32
Figure 11 : Cyclodextrines	33
Figure 12 : Principe de l'électroremédiation (Pazos et al. 2010)	34
Figure 13 : Schéma de principe d'un réseau de puits d'injection dans la zone non saturée du sol.....	40
Figure 14 : Configuration d'un puits d'injection (à partir de (Simonnot and Croze 2012)).....	41
Figure 15 : Schéma de principe du « soil mixing » (Colombano et al. 2010)	41
Figure 16 : Exemples de « soil mixing ».....	42
Figure 17 : Fracturation hydraulique	42
Figure 18 : Schéma global présentant la logique suivie au cours de la thèse.....	44

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Figure 19 : Sol (à gauche) et goudron de houille (à droite) de l'ancienne cokerie de Moyeuve-Grande	50
Figure 20 : Goudron de houille de l'ancienne usine à gaz de Pontoise	51
Figure 21 : Etapes de détermination de la demande stœchiométrique en oxydant	52
Figure 22 : Lyophilisateur	54
Figure 23 : Principe de la lyophilisation.....	54
Figure 24 : Extractions manuelles	55
Figure 25 : Extracteur ASE	56
Figure 26 : Principe de la GC-MS	57
Figure 27 : Couplage Chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse (GC-MS).....	58
Figure 28 : Principe de l'extraction sur phase solide (SPE) et dispositif SPE utilisé en laboratoire.	61
Figure 29 : Exemple d'isotherme d'adsorption de N ₂ à 77 K (à partir de (Rouquerol et al. 2003))	63

CHAPITRE III : OPTIMISATION DE L'OXYDATION CHIMIQUE EN LABORATOIRE

Figure 30 : (a) Perte de masse et (b) cinétique de décomposition thermique des terres CK et UG lors de leur ATG.....	70
Figure 31 : Diffractogrammes des terres (a) CK et (b) UG.....	71
Figure 32 : Spectres infrarouges des extraits organiques des terres (a) CK et (b) UG	73
Figure 33 : Pétrographie organique des terres (a) CK et (b) UG	74

Figure 34 : Comparaison (a) du pH, (b) de la teneur en COT et (c) de la teneur en HAP des terres CK et UG avec les terres de cokerie et d'usine à gaz étudiées dans la bibliographie.....	75
Figure 35 : Teneurs résiduelles des (a) 16 HAP US EPA et (b) 11 CAP-O dans les terres CK et UG après oxydation chimique combinée à l'ajout de surfactant à concentration modérée	81
Figure 36 : Description des expériences et des analyses GC-MS réalisées	84
Figure 37 : Teneurs en Matière Organique Extractible (MOE) de la terre CK pour les références (une semaine et trois mois dans l'eau) et les échantillons oxydés à l'aide de permanganate (une semaine et trois mois) et de persulfate (une semaine) avec ou sans (pré)chauffage.....	85
Figure 38 : Concentrations des 16 HAP US EPA dans (a) la terre CK et (b) la terre UG pour les références (une semaine et trois mois dans l'eau) et les échantillons oxydés à l'aide de permanganate (une semaine et trois mois) et de persulfate (une semaine) avec ou sans (pré)chauffage.	86
Figure 39 : Concentrations des 11 CAP-O dans (a) la terre CK et (b) la terre UG pour les références (une semaine et trois mois dans l'eau) et les échantillons oxydés à l'aide de permanganate (une semaine et trois mois) et de persulfate (une semaine) avec ou sans (pré)chauffage.	87
Figure 40 : (a) Ratios normalisés 16 HAP US EPA/MOE et (b) ratios normalisés 11 CAP-O/MOE dans la terre CK pour les références et les échantillons oxydés à l'aide du permanganate et du persulfate en fonction du temps.	89
Figure 41 : Dégradation des 16 HAP US EPA après préchauffage des terres (a) CK et (b) UG pour les références et les échantillons oxydés à l'aide de permanganate et de persulfate en fonction du temps.....	91
Figure 42 : Effet Chauffage sur les terres CK et UG.....	92
Figure 43 : Ratios LMW/HMW (a. terre CK et b. terre UG) et ratios Ant/(Ant + Phe) (c. terre CK et d. terre UG) des états initiaux, des références et des échantillons oxydés à l'aide de permanganate et de persulfate à 20 °C en fonction du temps (Ant : concentration massique en anthracène ; Phe ; concentration massique en phénanthrène ; (Ant + Phe) : somme des concentrations massiques en anthracène et phénanthrène).	93
Figure 44 : Teneur en Matière Organique Extractible (MOE) de la terre CK pour les échantillons initiaux (préchauffés uniquement), références (eau) et oxydés à l'aide de permanganate en fonction de la durée de préchauffage à 90 °C	95
Figure 45 : Dégradation des CAP dans (a) la terre CK et (b) la terre UG pour les références et les échantillons oxydés à l'aide de permanganate en fonction de la durée de préchauffage à 90 °C.....	96
Figure 46 : Dégradation des CAP dans (a) la terre CK et (b) la terre UG pour les références et les échantillons oxydés pendant 7 j à l'aide de persulfate en fonction de la température de chauffage.	98
Figure 47 : Dégradation des CAP dans (a) la terre CK et (b) la terre UG pour les références et les échantillons oxydés à l'aide de persulfate en fonction de la durée de chauffage à 60 °C.....	100
Figure 48 : Concentration de 16 HAP thermodésorbés des terres (a) CK et (b) UG non chauffées, chauffées pendant 7 j ou chauffées pendant 14 j à 90 °C.....	104
Figure 49 : Démarche suivie en laboratoire pour déterminer les conditions optimales (a) d'oxydation chimique (a) seule ou (b) combinée à une opération de prétraitement de sols pollués par des CAP	108

CHAPITRE IV : OXYDATIONS CHIMIQUES *IN SITU* EN PARCELLES LYSIMÉTRIQUES

Figure 50 : Parcelles lysimétriques de la station expérimentale du GISFI (Homécourt, Grand Est, France).....	113
Figure 51 : Description du dispositif pilote	114
Figure 52 : Prélèvement de la terre CK pour les essais en parcelle lysimétrique	115
Figure 53 : Réseau de drains d'injection des oxydants en surface (en haut à gauche) et à mi-hauteur (en haut à droite) et parcelle lysimétrique prête à être traitée (en bas).....	116

Figure 54 : Répartition homogène de l'oxydant à mi-hauteur (en haut) mais hétérogène en surface (en bas).....	117
Figure 55 : Mise en place de berges de terre (à gauche) pour contenir l'oxydant lors du noyage partiel des parcelles lysimétriques (à droite)	118
Figure 56 : Chauffage conductif par injection d'air chaud dans trois tubes inox placés à mi-hauteur de terre (en haut) et isolation thermique par pose de laine de verre en surface des parcelles lysimétriques (en bas)	119
Figure 57 : Chauffage convectif des parcelles lysimétriques par injection d'air chaud dans deux tubes inox perforés placés au fond de la terre	120
Figure 58 : Photo de la terre CK prise par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).	122
Figure 59 : Diffractogramme (DRX) de la terre CK	123
Figure 60 : Spectres UV des eaux en sortie des huit parcelles lysimétriques	125
Figure 61 : Etat des parcelles lysimétriques avant et après traitement (M, MP, S et SC).....	128
Figure 62 : Comparaison des deux corrections de masse de terre CK calculées et liées à la formation de sous-produits solides lors des traitements oxydants.	132
Figure 63 : Dégradations corrigées (a) de la MOE, (b) des 16 HAP et (c) des 11 CAP-O dans les parcelles de terre CK traitées au permanganate (M), préchauffées et traitées au permanganate (MP), traitées au persulfate (S) et chauffées et traitées au persulfate (SC)	133
Figure 64 : Evolution de la température de la terre CK à 15 cm (« surface ») et 35 cm (« profondeur ») de profondeur pendant le traitement oxydation des parcelles (a) MP et (b) M.	136
Figure 65 : Concentration résiduelle en permanganate et température des eaux en sortie des parcelles M et MP suite à l'injection de permanganate.	138
Figure 66 : Evolution de la température de la terre CK à 15 cm (« surface ») et 35 cm (« profondeur ») de profondeur pendant le traitement de la parcelle lysimétrique SC ₂	139
Figure 67 : Réaction exothermique violente lors de la première injection de persulfate dans les parcelles SC : (a) bullage, (b) dégagement de vapeur et (c) formation de couches aux couleurs contrastées en surface	140
Figure 68 : Concentration résiduelle en persulfate et température des eaux en sortie des parcelles S et SC suite à l'injection de persulfate.....	141
Figure 69 : pH et potentiel d'oxydo-réduction (E _h) par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) des eaux en sortie des parcelles lysimétriques traitées (a) au permanganate et (b) au persulfate	142
Figure 70 : Différents problèmes techniques rencontrés lors des traitements au permanganate (a et b) ou au persulfate (c à g).....	143
Figure 71 : Représentation schématique des différents paramètres pris en compte pour l'évaluation finale des traitements oxydants mis en œuvre.....	151

DISCUSSION GENERALE

Figure 72 : Etapes-clés de la thèse	157
Figure 73 : Meilleurs taux de dégradation des HAP obtenus avec (a) le permanganate, (b) le persulfate, et (c) le peroxyde d'hydrogène dans la bibliographie (expériences en batch) et lors de la thèse.....	158

ANNEXES

Figure 74 : Solution-mère de goudron de houille après extraction manuelle au chloroforme et filtration à chaud	209
Figure 75 : Dopage du sable de Fontainebleau avec une solution-mère de goudron de houille	210
Figure 76 : Chromatogrammes des échantillons de sable dopés au goudron GUG	213
Figure 77 : Chromatogrammes des goudrons (a) GCK et (b) GUG obtenus après isolation des n-alcanes ($m/z = 57$ - en haut) et du naphthalène et ses dérivés substitués ($m/z = 128, 142, 156, 170$ et 184 - en bas)	214
Figure 78 : Spectres infrarouges des goudrons de houille (a) de cokerie (GCK) et (b) d'usine à gaz (GUG)	215
Figure 79 : Diffractogrammes des terres (a) CK et (b) UG chauffées ou non	217
Figure 80 : (a) Perte de masse et (b) cinétique de décomposition thermique de la terre CK	218
Figure 81 : (a) Perte de masse et (b) cinétique de décomposition thermique de la terre UG	218
Figure 82 : Superposition des spectres infrarouges des extraits organiques de la terre CK chauffée ou non. Enrichissement en structures (a) aromatiques et (b) oxygénées de la terre chauffée	219
Figure 83 : Superposition des spectres infrarouges des extraits organiques de la terre UG chauffée ou non. Enrichissement en structures (a) aromatiques et (b) oxygénées de la terre chauffée	219
Figure 84 : Influence des paramètres utilisés pour le calcul des facteurs de dilution 1 sur la masse de sous-produits formés dans les parcelles lysimétriques (a) M et MP et (b) S et SC	221
Figure 85 : Photo (MEB) de la terre CK après traitement des parcelles lysimétriques M et MP (permanganate)	222
Figure 86 : Photo (MEB) de la terre CK après traitement des parcelles lysimétriques S	222
Figure 87 : Photo (MEB) de la terre CK après traitement des parcelles lysimétriques SC	223
Figure 88 : Diffractogramme de la terre CK après traitement des parcelles lysimétriques M et MP ..	223
Figure 89 : Diffractogramme de la terre CK après traitement des parcelles lysimétriques S et SC	224
Figure 90 : Diffractogramme du sous-produit formé lors du traitement des parcelles lysimétriques S et SC (persulfate)	224

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 1 : Principales propriétés physico-chimiques des 16 HAP US EPA.	9
Tableau 2 : Potentiels standards d'oxydoréduction des oxydants usuels.....	20
Tableau 3 : Avantages et inconvénients des techniques d'activation du persulfate	28
Tableau 4 : Avantages et inconvénients des oxydants étudiés.....	30
Tableau 5 : Différences entre les échelles du laboratoire et du terrain	39

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Tableau 6 : Produits chimiques utilisés	49
---	----

CHAPITRE III : OPTIMISATION DE L'OXYDATION CHIMIQUE EN LABORATOIRE

Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques des deux terres étudiées	69
Tableau 8 : Composition minérale des deux terres étudiées.....	70
Tableau 9 : Teneurs des terres CK et UG en carbone organique total (COT) et en matière organique extractible (MOE) et composition élémentaire de la MOE (moyenne \pm écart-type/2, n=3)	72
Tableau 10 : Teneurs des terres CK et UG en HAP et CAP-O.....	72
Tableau 11 : Domaine expérimental des plans d'expériences.....	76
Tableau 12 : Principaux résultats des oxydations chimiques.....	78
Tableau 13 : Principales caractéristiques des trois surfactants étudiés	79
Tableau 14 : Consommation de surfactant par le permanganate et le persulfate	80
Tableau 15 : Résultats des oxydations chimiques de la terre CK combinées à l'ajout de surfactant à concentration modérée ou élevée.....	83
Tableau 16 : Travaux ayant étudié l'influence de certaines caractéristiques des sols ou sédiments sur l'intensité de la sorption des HAP	102
Tableau 17 : Augmentation de la quantité totale désorbée et des quantités désorbées à plus faible température de pyrène (Pyr) avec l'augmentation de la durée de chauffage de la terre CK.....	105

CHAPITRE IV : OXYDATIONS CHIMIQUES *IN SITU* EN PARCELLES LYSIMÉTRIQUES

Tableau 18 : Teneurs en MOE des terres CK et UG traitées obtenues après extraction à l'ASE ou manuelle (moyenne \pm écart-type/2, n=2)	106
Tableau 19 : Paramètres d'injection des solutions oxydantes dans les parcelles lysimétriques	115
Tableau 20 : Prélèvements de sol effectués dans les parcelles lysimétriques avant, pendant et après traitement	120
Tableau 21 : Caractéristiques physico-chimiques de la terre CK dans les parcelles lysimétriques	121
Tableau 22 : Composition minérale de la terre CK dans les parcelles lysimétriques (moyenne \pm écart-type/2, n=8).....	122
Tableau 23 : Teneurs corrigées en COT, MOE, HAP et CAP-O de la terre CK dans les parcelles lysimétriques (moyenne \pm écart-type/2, n=8)	124
Tableau 24 : Paramètres physico-chimiques et concentrations en anions des eaux en sortie des parcelles lysimétriques (moyenne \pm écart-type/2, n=8)	125
Tableau 25 : Teneurs en COD, HAP et CAP-O des eaux en sortie des parcelles lysimétriques	126

Tableau 26 : Teneurs en MOE, HAP et CAP-O de la terre CK dans les parcelles lysimétriques après traitement oxydant (moyenne \pm écart-type/2, n=2).....	127
Tableau 27 : Ajustement de la dégradation corrigée des HAP dans l'une des parcelles MP après préchauffage. MP ₁ et MP ₂ sont les duplicats des parcelles MP.....	134
Tableau 28 : Ajustement de la dégradation corrigée des HAP dans l'une des parcelles S après 5 m ³ de persulfate injectés. S ₁ et S ₂ sont les duplicats des parcelles S.	135
Tableau 29 : Estimation du coût (€ H.T.) des différents traitements mis en œuvre dans les parcelles lysimétriques	145
Tableau 30 : Caractéristiques de la terre CK dans les parcelles lysimétriques M et MP avant traitement et deux mois après traitement (moyenne \pm écart-type/2, n=2).	146
Tableau 31 : Caractéristiques de la terre CK dans les parcelles lysimétriques S et SC avant traitement et deux mois après traitement (moyenne \pm écart-type/2, n=2).	147
Tableau 32 : Quantité de CO ₂ émise par tonne de terre traitée in situ.	150

DISCUSSION GENERALE

Tableau 33 : Comparaison des conditions opératoires mises en œuvre à l'échelle du pilote dans le cadre des projets OXYSOL et BIOXYVAL	160
Tableau 34 : Comparaison de l'efficacité des oxydations à base de permanganate et de persulfate de sols industriels contaminés par des HAP mises en œuvres dans les travaux antérieurs (bibliographie) et lors de la thèse (terre CK à l'échelle du laboratoire et du pilote).....	161

ANNEXES

Tableau 35 : Doses de réactifs utilisés.....	210
Tableau 36 : Teneurs en MOE et CAP des échantillons de sable dopé au goudron de houille après oxydation chimique (moyenne \pm écart-type/2, n=2)	211
Tableau 37 : Dégradation de la MOE (par rapport au témoin) de la référence, du témoin lyophilisé et des oxydations à base de permanganate et de peroxyde d'hydrogène	213
Tableau 38 : Correction des teneurs en MOE par soustraction de la contribution du persulfate, du fer et du citrate	216

INTRODUCTION

La révolution industrielle du 19^{ème} siècle a induit une transition profonde d'une société jusque-là à dominante agricole et artisanale vers une société à dominante commerciale et industrielle. De nombreuses technologies se développent dans des secteurs variés tels que l'énergie, le transport, la chimie ou encore la sidérurgie. Dans ce contexte, le charbon est particulièrement exploité afin d'être transformé en coke et en gaz manufacturé dans des usines connues sous le nom de cokeries et d'usines à gaz. Le coke est ensuite principalement utilisé dans les hauts-fourneaux en tant que combustible afin de produire de la fonte, alors que le gaz manufacturé est utilisé en ville en tant que gaz d'éclairage et combustible (moteur, chauffage, cuisson).

A partir de la deuxième moitié du 20^{ème} siècle en France, le coke devient de moins à moins compétitif à cause de l'épuisement des ressources en charbon qui augmente les coûts d'extraction. De même, le gaz manufacturé est progressivement délaissé au profit de l'électricité et du gaz naturel, plus calorifique et moins toxique. La plupart des cokeries et usines à gaz sont par conséquent démantelées, laissant derrière elles de grandes surfaces de friches industrielles dont les sols sont pollués par un mélange complexe de composés majoritairement organiques mais également inorganiques (*e.g.* éléments traces métalliques, cyanures). Les composés organiques se retrouvent principalement sous la forme de goudron de houille, l'un des sous-produits formés lors de la cokéfaction du charbon et constitué de plusieurs centaines de composés toxiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). La structure complexe et la forte affinité de ces composés avec la matrice solide du sol les rendent particulièrement récalcitrants et peu disponibles à la dégradation, ce mécanisme s'intensifiant par surcroît avec le vieillissement de la pollution. Le fonctionnement de la ressource naturelle non-renouvelable que constitue le sol est donc altéré par la présence de cette pollution, celle-ci étant également susceptible d'être transférée vers les autres compartiments environnementaux tels que l'eau ou l'air et par conséquent vers les organismes les peuplant. C'est pourquoi ces milliers d'hectares de friches laissés à l'abandon doivent être :

- dépollués, pour réduire les risques sur la santé humaine et les écosystèmes mais également pour répondre aux exigences réglementaires ;
- valorisés, à une époque où la croissance démographique et les besoins en sol ne cessent d'augmenter alors que cette ressource s'amenuise : en France, en moyenne 70 000 hectares de sols agricoles sont perdus par an au profit des sols artificialisés et des espaces naturels tels que les friches (Agreste 2015). Ainsi, dans le contexte de l'économie circulaire, un enjeu majeur est de parvenir à restaurer les services écosystémiques – approvisionnement, régulation, culture, support – de ces sols dégradés (Walter *et al.* 2015).

Plusieurs techniques de dépollution de la zone non saturée (ZNS) des sols, qui est généralement la zone source de pollution, sont envisageables. Pour des sols faiblement contaminés et/ou sur lesquels s'exerce une faible pression économique, des techniques douces telles que la bioremédiation ou la phytoremédiation peuvent être mises en œuvre. Elles ont toutefois l'inconvénient, en plus de la longue durée de traitement, de ne dégrader que partiellement les polluants organiques les plus lourds. C'est pourquoi des techniques plus agressives sont préférées pour des sols dont la contamination est plus forte ou complexe et/ou sur lesquels s'exerce une forte pression économique. En contexte de remédiation, la ZNS impactée est la plupart du temps excavée et traitée par désorption thermique dans des centres de traitement spécialisés. Cette technique est rapide et efficace mais également coûteuse et énergivore. De plus, les terres excavées prennent le statut de déchet une fois évacuées du site traité, ce qui limite leur potentiel de valorisation.

C'est pourquoi les techniques *in situ* sont de plus en plus étudiées en tant qu'alternatives à la désorption thermique *ex situ*. L'une d'elles est l'oxydation chimique *in situ*, ou ISCO, qui consiste en l'injection dans la ZNS d'une solution oxydante capable de dégrader les polluants organiques en dioxyde de carbone et en eau. En plus de pouvoir s'effectuer *in situ*, cette technique a également l'avantage d'être rapide et potentiellement moins énergivore et coûteuse que la désorption thermique. Elle comporte toutefois plusieurs inconvénients qu'il convient de pallier (Figure 1). D'une

part, il existe un risque de toxicité résiduelle du sol traité lié à la toxicité intrinsèque des oxydants ainsi qu'à la formation de sous-produits potentiellement toxiques, tels que les composés aromatiques polycycliques oxygénés (CAP-O), si l'oxydation des HAP n'est pas totale. La dose d'oxydant à appliquer doit donc être parfaitement contrôlée : une dose trop élevée impliquerait une toxicité résiduelle de l'oxydant, alors qu'une dose trop faible impliquerait une toxicité résiduelle des sous-produits d'oxydation non dégradés. D'autre part, la complexité de la pollution étudiée dans le cadre de cette thèse – goudron de houille dans la ZNS des sols – est susceptible de grandement réduire l'efficacité de l'ISCO. En effet, la répartition d'un oxydant liquide dans un milieu poreux non saturé est délicate. Une technique de mise en contact efficace entre la solution oxydante et la pollution doit donc être mise en œuvre. De plus, cette pollution est répartie de manière hétérogène au sein de la ZNS de tels sites industriels et doit par conséquent être précisément localisée par le biais de techniques d'investigation fiables avant le début de l'ISCO. Enfin, le goudron de houille peut se trouver sous forme pure mais également fortement séquestré au sein de la matrice solide du sol. Dans le premier cas, la présence de phase pure et donc très peu oxydable mènerait à une surconsommation parasite de l'oxydant. Il semble alors nécessaire de l'éliminer avant le début de l'ISCO. Dans le second cas, une voire plusieurs opérations de prétraitement pourraient être mises en œuvre afin d'augmenter la disponibilité des polluants organiques et ainsi l'efficacité de l'ISCO.

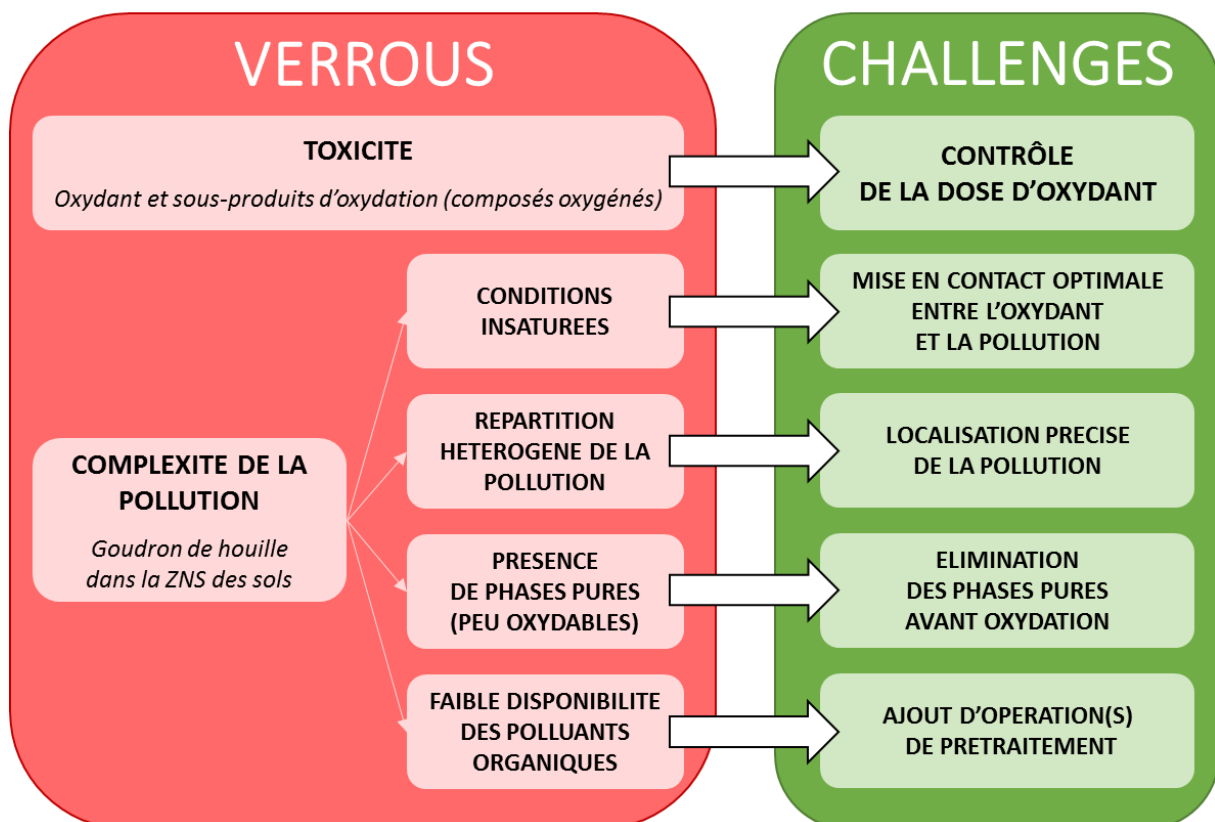


Figure 1 : Principaux verrous et challenges de l'ISCO dans la zone non saturée (ZNS) de sols industriels fortement contaminés par du goudron de houille

La thèse s'inscrit dans le cadre du projet AMI BIOXYVAL (www.ademe.fr/bioxyval) auquel participent ICF Environnement et le Groupe d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles (www.gisfi.fr) dont les laboratoires LRGP et LIEC sont partenaires. Ce projet, financé par l'ADEME, vise à développer une filière de solutions technologiques innovantes pour la gestion intégrée de sites industriels marqués par des pollutions organiques complexes. Il est organisé en plusieurs lots :

- développement de nouvelles méthodes de caractérisation des zones non saturée (ZNS) et saturée (ZS) des sols impactés,
- modélisation du comportement de la pollution en ZNS et en ZS,

- optimisation de plusieurs techniques de dépollution de la ZNS et de la ZS plus ou moins impactées par la pollution,
- valorisation et refunctionalisation des sols traités,
- évaluation technique, économique et environnementale des différentes techniques développées.

Le traitement *in situ* de la ZNS fortement impactée est le sujet de la thèse. Celle-ci est la suite directe du projet ANR OXYSOL (www.oxysol-anr.org) qui a démontré à l'échelle du laboratoire et du pilote la faisabilité d'une filière de traitement de la ZNS combinant l'ISCO, la construction de sol et la végétalisation (Laurent 2012; Lemaire 2011). Par conséquent, le principal objectif de la thèse est l'amélioration continue du procédé OXYSOL en levant les verrous précédemment exposés (cf. Figure 1).

Ce travail s'articule en cinq parties.

Le chapitre I décrit l'état des connaissances dans le domaine du traitement par ISCO de sols contaminés par des Composés Aromatiques Polycycliques (CAP), la famille de composés auxquels appartiennent les HAP. Son but est de contribuer à mieux déterminer les conditions d'oxydation susceptibles de traiter efficacement la ZNS de sols dont la pollution est ancienne et complexe.

Le chapitre II présente les méthodes et techniques d'analyse employées tout au long de ce travail.

Dans le chapitre III sont présentés les résultats des expériences réalisées au laboratoire afin d'évaluer l'efficacité de l'ISCO sur les sols étudiés avant que le traitement soit appliqué à plus grande échelle.

Le chapitre IV décrit l'application à l'échelle du pilote des deux traitements déterminés comme étant les plus efficaces à l'échelle du laboratoire.

Finalement, les résultats obtenus aux différentes échelles sont comparés dans une discussion générale.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

La première partie de cette synthèse bibliographique se focalise sur les CAP et les caractéristiques d'une pollution aux CAP. Pour cela, les propriétés physico-chimiques de ces derniers sont détaillées afin d'expliquer leur comportement dans l'environnement et plus spécifiquement dans les sols industriels. La toxicité des HAP ainsi que celle de leurs sous-produits de dégradation, notamment les CAP-O, est également abordée afin de comprendre l'enjeu sanitaire lié au traitement par oxydation de ce type de pollution.

La deuxième partie se concentre quant à elle sur le principe du traitement des CAP par ISCO. Pour chacun des oxydants étudiés, leur mécanisme d'action, leurs avantages et inconvénients ainsi que les récentes améliorations apportées sont répertoriés.

La troisième partie décrit ensuite différentes méthodes permettant de refunctionaliser les sols traités par ISCO.

Enfin, la quatrième et dernière partie s'attarde sur la description et la complémentarité des différentes échelles d'étude de l'ISCO : du laboratoire au terrain.

2. Les Composés Aromatiques Polycycliques dans les sols industriels

2.1. Caractéristiques principales des CAP et des HAP

2.1.1. Les HAP, une sous-famille de CAP

Les composés aromatiques polycycliques sont des composés organiques constitués de plusieurs cycles aromatiques liés entre eux par des arrangements linéaires (*e.g.* anthracène) ou angulaires (*e.g.* phénanthrène). Ces cycles sont généralement benzéniques (formule brute : C_6H_6) mais ils peuvent également comporter cinq ou plus de six atomes de carbone. Les CAP sont divisés en différentes sous-familles dont les CAP apolaires, plus connus sous le nom d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, et les CAP polaires.

Au sens strict, les HAP sont des composés organiques neutres puisqu'ils ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Toutefois, les CAP polaires, qui contiennent du soufre (*e.g.* benzothiophène), de l'azote (*e.g.* 1-nitropyrene) ou de l'oxygène (*e.g.* 9,10-anthraquinone), sont généralement associés aux HAP (Bour 2005).

Le nombre de HAP identifiés dépasse la centaine mais une liste restreinte est généralement considérée pour les études environnementales : la communauté scientifique considère le plus souvent les 16 HAP classés polluants prioritaires par l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (US EPA) (Figure 2) du fait de leur haute toxicité pour l'Homme et l'environnement (Bour 2005). Cette hypothèse de travail permet de se fonder sur un même référentiel d'étude, toutefois, elle implique également la non-prise en compte de tous les autres CAP susceptibles d'être présents dans les milieux analysés, ce qui aboutit alors à une sous-estimation de la toxicité de ces derniers.

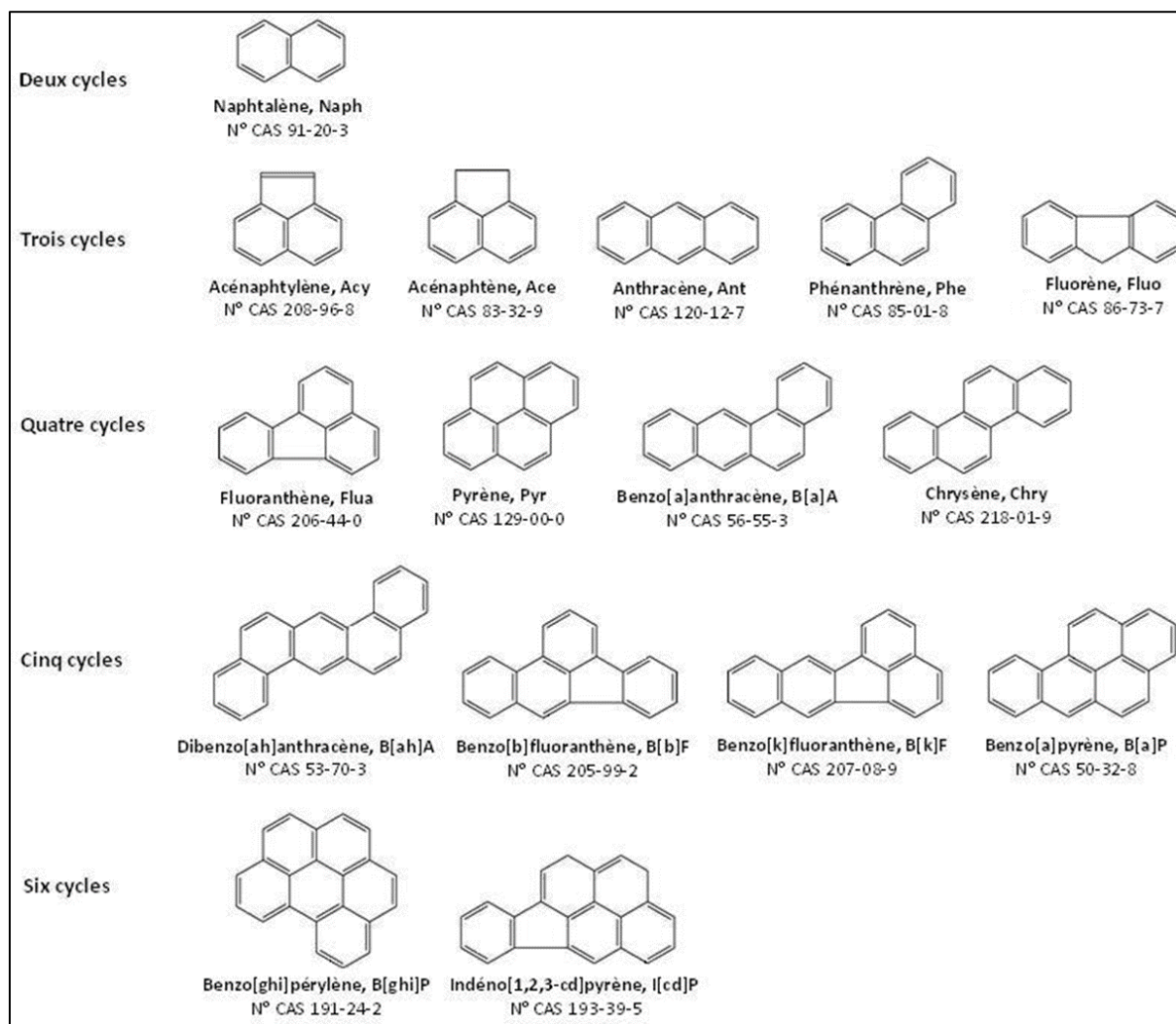


Figure 2 : Seize HAP classés prioritaires par l'US EPA (en gras : nom, acronyme)

2.1.2. Propriétés physico-chimiques

Le Tableau 1 présente les principales propriétés physico-chimiques des 16 HAP US EPA (ci-après dénommés « 16 HAP »).

Les HAP sont des molécules hydrophobes et apolaires (K_{ow} élevé). Ils sont peu solubles dans l'eau et ont une densité supérieure à 1, ce qui permet de les classer dans la famille des phases liquides non aqueuses denses, ou DNAPL (« Dense Non Aqueous Phase Liquid ») (Bour 2005). Leur pression de vapeur est faible, ce qui fait d'eux des composés peu volatils à l'exception du naphthalène. De plus, ils sont facilement sorbés par les matières organiques (K_{oc} élevé). Toutes ces propriétés induisent alors que les transferts de HAP vers les phases aqueuse et gazeuse du sol sont faibles.

Ces mêmes propriétés sont fortement corrélées à la masse molaire, qui varie de 128 à plus de 300 g mol⁻¹, et à la structure moléculaire des HAP. D'une manière générale, une augmentation de la masse molaire induit une diminution de la solubilité et de la volatilité et une augmentation de l'hydrophobicité et de l'affinité pour la matière organique ou les phases lipophiles. On peut donc regrouper les HAP en trois catégories (Bour 2005) :

- les HAP « légers » (2 et 3 cycles benzéniques), peu volatils et solubles (de 1,2 à 32 mg L⁻¹),
- les HAP « moyens » (4 cycles benzéniques), très peu volatils et solubles (de 0,002 à 0,260 mg L⁻¹) et davantage liés à la matière organique,

- les HAP « lourds » (à partir de 5 cycles benzéniques), quasiment insolubles et les plus fortement adsorbés dans les sols.

Les 16 HAP sont toutefois fréquemment classés uniquement en deux catégories : les HAP légers (du naphthalène au pyrène) et les HAP lourds (du benzo[a]anthracène à l'indéno[1,2,3-cd]pyrène).

Tableau 1 : Principales propriétés physico-chimiques des 16 HAP US EPA.

En vert : HAP légers ; en orange : HAP moyens ; en rouge : HAP lourds.

Source principale : (INERIS 2005).

HAP	Formule chimique brute	Masse molaire [g.mol ⁻¹]	Densité liquide ou solide	Solubilité dans l'eau [mg.L ⁻¹]	Pression de vapeur [Pa]	Coefficient de partage octanol-eau (log K _{ow})	Coefficient de partage carbone organique-eau (log K _{oc})
Naph	C ₁₀ H ₈	128,20	1,161 (20 °C)	3,2.10 ¹ (25 °C)	1,1.10 ¹ (25 °C)	3,40	3,10
Acy	C ₁₂ H ₈	152,19	1,194	3,9 (25 °C)	3,0.10 ⁻¹ (25 °C)	3,94	1,40
Ace	C ₁₂ H ₁₀	154,21	1,225 (20 °C)	3,7 (25 °C)	3,6.10 ⁻¹ (25 °C)	3,92	3,66
Fluo	C ₁₃ H ₁₀	166,20	1,181 (20 °C)	2,0 (25 °C)	9,0.10 ⁻² (25 °C)	4,18	3,89
Phe	C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,179 (20 °C)	1,2 (25 °C)	9,1.10 ⁻² (20 °C)	4,57	4,18
Ant	C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,280 (25 °C)	1,3 (25 °C)	5,5.10 ⁻² (25 °C)	4,45	4,41
Flua	C ₁₆ H ₁₀	202,26	1,252 (20 °C)	2,6.10 ⁻¹ (25 °C)	1,2.10 ⁻³ (25 °C)	5,10	4,86
Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202,26	1,271 (23 °C)	1,3.10 ⁻¹ (25 °C)	8,0.10 ⁻²	5,32	4,83
B[a]A	C ₁₈ H ₁₂	228,29	1,174	5,7.10 ⁻³	1,9.10 ⁻⁵	5,61	5,30
Chry	C ₁₈ H ₁₂	228,30	1,274 (20 °C)	2,0.10 ⁻³ (25 °C)	8,4.10 ⁻⁵ (25 °C)	5,92	5,55
B[a]P	C ₂₀ H ₁₂	252,30	1,351	3,1.10 ⁻³ (25 °C)	7,3.10 ⁻⁷ (25 °C)	6,00	9,47
B[b]F	C ₂₀ H ₁₂	252,30	1,287	1,2.10 ⁻² (20 °C)	6,7.10 ⁻⁵ (20 °C)	6,57	5,59
B[k]F	C ₂₀ H ₁₂	252,30	1,287	7,6.10 ⁻⁴ (25 °C)	3,5.10 ⁻⁵	6,84	5,90
B[ah]A	C ₂₂ H ₁₄	278,35	1,282	5,0.10 ⁻⁴ (25 °C)	1,3.10 ⁻⁸ (20 °C)	6,70	6,15
B[ghi]P	C ₂₀ H ₁₂	276,30	1,329 (20 °C)	2,6.10 ⁻⁴ (25 °C)	1,4.10 ⁻⁸	6,50	6,03
I[cd]P	C ₂₂ H ₁₂	276,34	ND*	6,2.10 ⁻² (20 °C)	1,3.10 ⁻⁸ (20 °C)	6,60	6,80

* ND : Non Disponible

Enfin, à la pression atmosphérique, le point de fusion des HAP est supérieur à 100 °C et ils présentent un point d'ébullition élevé (> 300 °C). Leur structure chimique complexe fait donc d'eux des composés relativement stables et récalcitrants à la (bio)dégradation.

2.1.3. Toxicité des HAP et de leurs produits de dégradation

2.1.3.1. Toxicité des HAP

Les HAP peuvent induire spécifiquement au moins deux types d'effets sur la santé : des effets systémiques (hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athéroscléroses) et des effets cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (substances CMR) (Abdel-Shafy and Mansour 2016; ATSDR 1995; Bour 2005; Han and Currell 2017; Hazarika *et al.* 2017; Marin-Morales *et al.* 2009; Pickering 2000; Reynaud and Deschaux 2006). L'Annexe 1 présente les effets néfastes provoqués par les 16 HAP US EPA selon le règlement CLP du Parlement Européen relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances chimiques et des mélanges (règlement n° 1272/2008). Globalement, ce sont des substances cancérigènes avérées, mutagènes avérées et nocives pour les milieux aquatiques. Les HAP comportant plus de quatre cycles, notamment le benzo[a]pyrène, sont les plus dangereux.

Au vu des faibles teneurs en HAP généralement rencontrées dans l'environnement, ce sont leurs effets chroniques et non aigus qui doivent être particulièrement surveillés. Selon l'Instruction n°DGS/EA4 2011-487 du 27 décembre 2011, l'Homme est principalement exposé aux HAP par :

- l'alimentation, via l'ingestion de produits contaminés (*e.g.* céréales et produits de la mer) ou cuits par grillade, rôtissage ou fumage ;
- inhalation de l'air ambiant, particulièrement en milieu urbain (*e.g.* combustion de biomasse dans les appareils domestiques, fumée de tabac, gaz d'échappement). Le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique indique cependant que la mise en place de plusieurs textes réglementaires (Protocole d'Aarhus de 1998, Règlement CE n°850/2004 du 29 avril 2004, Arrêté français du 2 février 1998 modifié, Arrêté français du 31 janvier 2008 modifié) a abouti à une diminution de plus de 50% des émissions atmosphériques de HAP entre 1990 et 2013 en France.

Pour les eaux destinées à la consommation humaine, l'Arrêté français du 11 janvier 2007 modifié impose i) une concentration limite en benzo[a]pyrène de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$, et ii) que la somme des concentrations en benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[ghi]pérylène et indéno[1,2,3-cd]pyrène n'excède pas $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Enfin, pour les sols il existe, selon les pays, différentes valeurs limites différenciant un sol sain d'un sol contaminé. Cependant, en France aucun seuil réglementaire n'est fixé puisque la gestion des sols pollués est fondée sur l'évaluation des risques et non sur l'application de normes arbitraires, celles-ci ne prenant pas en compte la diversité des différents sites (facteurs naturels, géologiques, climatiques, socio-économiques ou industriels).

2.1.3.2. Comparaison de la toxicité des HAP et de leurs produits de dégradation

La minéralisation complète des HAP, notamment par oxydation ou biodégradation, aboutit à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et de composés inorganiques. Cependant, dans les sols, les HAP ne sont généralement que partiellement dégradés et forment différents types de sous-produits intermédiaires aromatiques : cétones, quinones, aldéhydes, phénols, acides carboxyliques et anhydrides d'acides dicarboxyliques (Biache *et al.* 2011; Lundstedt 2003). Certains de ces dérivés oxygénés (CAP oxygénés) peuvent être plus toxiques (Fernandez and L'Haridon 1992; Wincent *et al.* 2015) et plus solubles donc plus mobiles que les HAP parents. De plus, d'autres CAP polaires peuvent également être initialement présents dans les sols contenant des HAP (Colombano *et al.* 2013). Il apparaît donc nécessaire d'évaluer leurs effets toxicologiques, mutagènes et cancérigènes, encore moins connus que ceux des HAP.

La plupart des CAP polaires sont probablement cancérigènes, toxiques et mutagènes (Fernandez *et al.* 1992; IARC 2012; Knecht *et al.* 2013; Moller *et al.* 1985; Russo *et al.* 2010; Wincent *et al.* 2015; Yu 2002). En ce qui concerne la mutagénicité, les CAP polaires et surtout les CAP azotés peuvent être plus mutagènes que les HAP puisqu'ils ont la capacité de réagir directement avec l'ADN alors que les

HAP nécessitent une activation enzymatique pour développer leur pouvoir mutagène (Moller *et al.* 1985; Pitts Jr *et al.* 1982; Umbuzeiro *et al.* 2008; Wang *et al.* 2011; Yang *et al.* 2010a). Par exemple, une étude a comparé la mutagénicité du benzo[a]pyrène, le plus mutagène des 16 HAP US EPA, à celle de 67 CAP identifiés ou suspectés d'être présents dans les particules d'aérosols provenant de la pollution urbaine (Durant *et al.* 1996). Les résultats des tests, effectués sur chaque CAP pris individuellement, sont les suivants:

- parmi les 39 HAP étudiés, 26 sont mutagènes et 5 plus que le B[a]P, ce qui représente respectivement 67 et 13% de ces HAP ;
- parmi les 19 CAP oxygénés étudiés, 6 sont mutagènes, ce qui représente 32% de ces CAP oxygénés. Il s'agit principalement de cétones et de quinones mais elles sont toutefois moins mutagènes que le B[a]P ;
- parmi les 9 CAP azotés étudiés, 7 sont mutagènes, ce qui représente 78% de CAP azotés. Ils le sont toutefois moins que le B[a]P.

Les CAP oxygénés sont également susceptibles de provoquer des cardiopathies ischémiques (Metzger *et al.* 2004), de perturber le système endocrinien (Nishihara *et al.* 2000; Sidhu *et al.* 2005) et d'être hautement cytotoxiques (Kubatova *et al.* 2004), plus particulièrement les quinones (Buffinton *et al.* 1989; Kishikawa *et al.* 2004; Ollinger and Brunmark 1991).

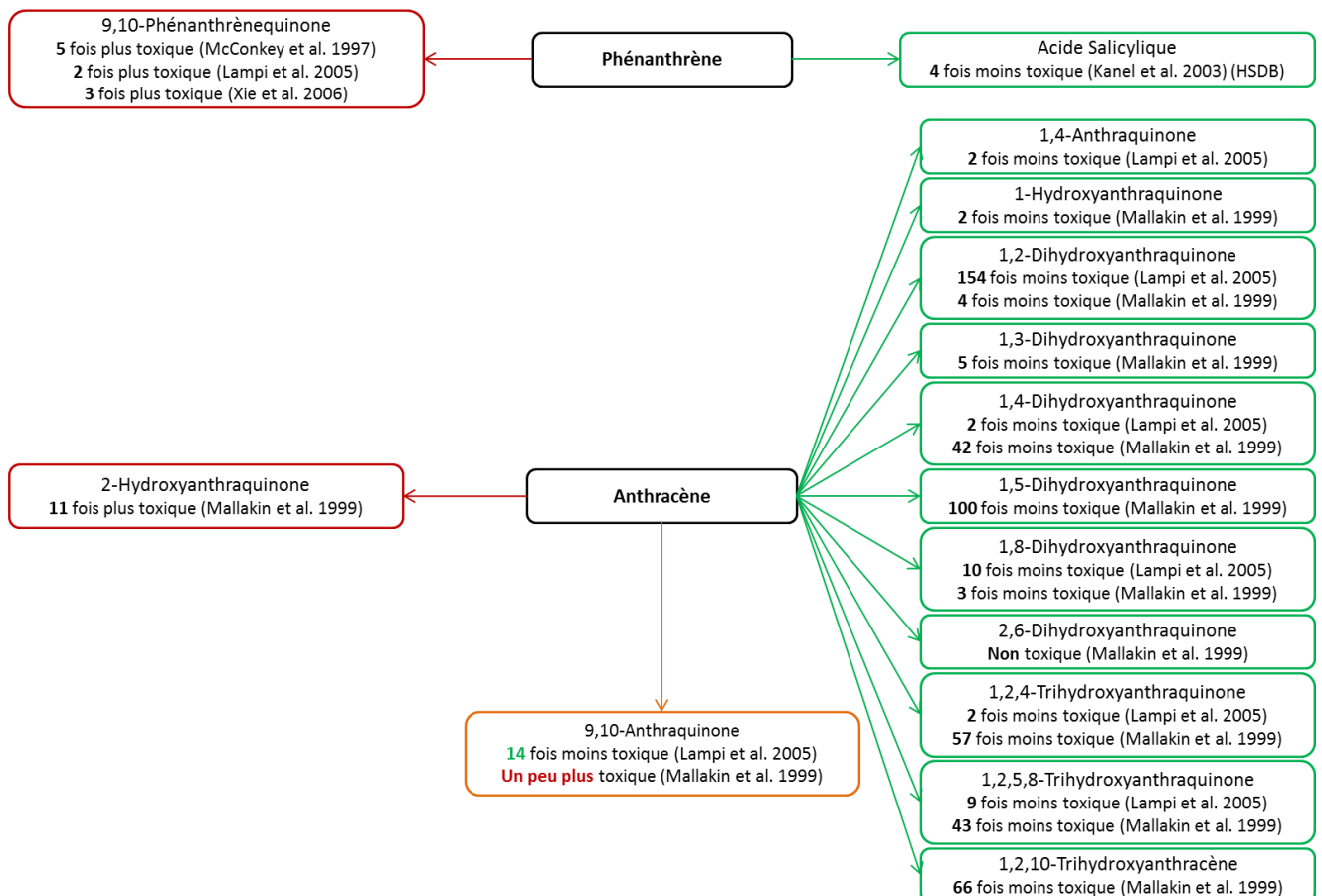


Figure 3 : Toxicité comparée entre Phe, Ant et leurs dérivés respectifs.

En rouge : dérivé plus toxique que le HAP parent ; en vert : dérivé moins toxique que le HAP parent ; en orange : données contrastées. Etre « x fois moins toxique » signifie posséder une « EC₅₀ x fois supérieure ». (McConkey *et al.* 1997) : EC₅₀ *P. phosphoreum* (bactérie). (HSDB)¹ et (Lampi *et al.* 2005) : EC₅₀ *Daphnia magna* (crustacé). (Mallakin *et al.* 1999) : EC₅₀ *L. gibba* (lentille d'eau)

¹ <https://toxnet.nlm.nih.gov/> (consulté le 27/04/2017)

La toxicité des HAP avec les dérivés formés lors de leur dégradation a été comparée (Figure 3 et Figure 4). Ces valeurs sont à prendre avec précaution puisque les EC₅₀ (concentration effective pour 50 % des individus testés) sont des données de toxicité aiguë et non chronique et déterminées sur des milieux simplifiés et artificiellement contaminés en HAP et CAP oxygénés. Les CAP oxygénés semblent généralement moins toxiques que les HAP parents (Lee and Hosomi 2001a; Sepic *et al.* 2003; Zeng *et al.* 2000) ou montrent des toxicités voisines. Cependant, de manière similaire à la mutagénicité par les CAP oxygénés, ce sont une nouvelle fois les quinones qui présentent la toxicité la plus élevée, par exemple la 9,10-phénanthrènequinone (Lampi *et al.* 2005; Xie *et al.* 2006) et la 2-hydroxyanthraquinone (Mallakin *et al.* 1999).

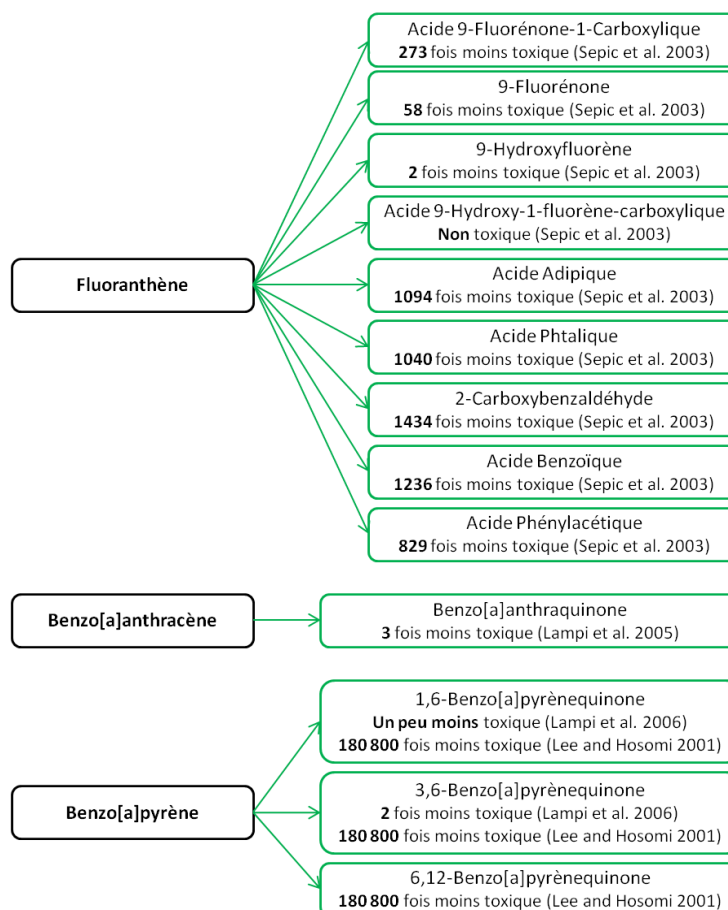


Figure 4 : Toxicité comparée entre Flua, B[a]A, B[a]P et leurs dérivés.

En rouge : dérivé plus toxique que le HAP parent ; en vert : dérivé moins toxique que le HAP parent ; en orange : données contrastées. Etre « x fois moins toxique » signifie posséder une « EC₅₀ x fois supérieure ». (Sepic *et al.* 2003) : EC₅₀ *Daphnia magna* (crustacé) et *Scenedesmus subspicatus* (algue). (Lampi *et al.* 2005) : EC₅₀ *Daphnia magna* (crustacé). (Lee and Hosomi 2001a) : TLD₀ Peau de souris

2.2. Les CAP dans l'environnement et les sols industriels

2.2.1. Sol sain et sol pollué

Un sol est un système dynamique constituant la couche supérieure de la croûte terrestre et situé à l'interface de la lithosphère, de la biosphère et de l'atmosphère. Ses propriétés fondamentales sont les suivantes (Calvet 2003; Duchaufour *et al.* 1977) :

- c'est un milieu poreux tri-phasique hétérogène : sa structure solide est le résultat de l'agrégation des particules minérales et organiques et sa fraction fluide est constituée d'une phase liquide et d'une phase gazeuse (en zone non saturée uniquement) ;
- les caractéristiques du sol sont variables dans l'espace : c'est un milieu à contours indéfinis, généralement structuré verticalement en couches appelées horizons. Leur succession

constitue le profil du sol qui permet de le différencier schématiquement parmi différentes catégories de sols. Dans les premières couches du sol (jusqu'à quelques mètres de profondeur) se situe la zone « non saturée » (l'eau n'occupe qu'une partie de la porosité) alors que dans les couches plus profondes se situe la zone « saturée » en eau ;

- le sol est un système ouvert qui est le siège de phénomènes irréversibles : des échanges de matière et d'énergie, réversibles ou non, sont possibles entre un volume de sol et son environnement. Le sol est donc en constante évolution.

Un sol est dit contaminé s'il contient au moins un composé dangereux et pollué s'il présente un risque pérenne, réel ou potentiel pour la santé humaine ou l'environnement du fait d'une pollution résultant d'une activité humaine actuelle ou ancienne (Colin 2000). En France, la base de données BASOL² recense 2 617 sites pollués en 2017, les HAP seuls ou en mélange représentant 6,94 % de la pollution, soit 182 sites. Il est important de préciser que ce nombre est sous-estimé étant donné que la recherche des sites pollués est délicate, en particulier tant que les sites ne sont pas vendus. En Europe (33 pays), une étude de 2013 a recensé plus de 30 000 sites contaminés par des HAP et estimé à plus de 250 000 le nombre de sites potentiellement contaminés par des HAP (Panagos *et al.* 2013).

2.2.2. Origines des HAP et présence dans l'environnement

Les HAP se trouvent dans tous les compartiments environnementaux (eau, air et sol) et peuvent avoir trois origines différentes :

- origine récente naturelle (*e.g.* végétaux et produits de dégradation tels que les substances humiques) : les HAP sont notamment formés lors d'éruptions volcaniques ou feux de forêt ou de prairie (Youngblood and Blumer 1975) ;
- origine fossile (*e.g.* charbon) : les HAP sont formés dans les bassins sédimentaires suite à la transformation de la matière organique naturelle au fil des temps géologiques. En l'absence d'oxygène et lors de la maturation thermique, la matière organique enterrée sous les sédiments est transformée en matière organique fossile après les étapes de diagenèse et catagenèse (Killops and Killops 2005; Tissot and Welte 1984) ;
- origine anthropogénique : la formation des HAP est principalement liée aux activités industrielles, au chauffage domestique et au transport via des sources thermiques (*e.g.* combustion incomplète de combustibles solides ou liquides, pyrolyse lors de procédés industriels comme la production de coke) ou autres (*e.g.* utilisation de produits contenant du goudron de houille, préservation du bois avec de la créosote et du carboléum, utilisation passée du goudron pour les toits et les routes) (Brignon 2006).

Les sources anthropogéniques sont responsables de la majorité des émissions de HAP (Wilcke 2007) et une étude anglaise rapporte que le sol renferme plus de 90% des HAP présents dans l'environnement (Wilcke 2000).

2.2.3. La complexité des sols industriels

Les friches industrielles auxquelles nous nous intéressons dans le cadre de cette thèse sont les friches de cokerie et d'usine à gaz (Figure 5). Sur ces sites, le charbon était chauffé en l'absence d'air (pyrolyse) à des températures supérieures à 1 000 °C afin de former du coke, combustible de choix pour les hauts fourneaux sidérurgiques et les fonderies, et du gaz de ville. La plupart de ces sites sont désormais fermés, mais, à l'apogée de l'industrie française du charbon (première moitié du 20^{ème} siècle), on dénombrait plus de 250 cokeries et 800 usines à gaz en France (Michel 2012; Wehrer *et al.* 2011). Plusieurs sous-produits étaient formés au cours du chauffage et des traitements physique et chimique des gaz : des goudrons de houille (environ 3% du charbon), des benzols (1%), de

² <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/home.htm> (consulté le 05/04/2017)

l'ammoniac (0,2%), de l'hydrogène sulfuré (0,2%), des phénols (0,1%) et de l'acide cyanhydrique (0,02%) (Colin 2000). Des déversements accidentels ainsi des fuites des installations de stockage des sous-produits sont en grande partie responsables des pollutions de sol engendrées par ces sites.



Figure 5 : Cokerie en activité (Drocourt, Hauts-de-France, vers 1960)

La complexité des sols industriels provient principalement de la diversité des caractéristiques de la pollution et de la forte affinité de la pollution pour les matières organiques et la matrice minérale des sols. Ces problématiques sont traitées dans l'article de synthèse écrit dans le cadre de cette thèse (Ranc *et al.* 2016). Les notions principales y figurant sont reprises ci-dessous.

2.2.3.1. Diversité des caractéristiques de la pollution

La concentration en HAP dans les sols industriels varie d'une dizaine à plusieurs dizaines de milliers de milligrammes de HAP par kilogramme de sol sec (mg kg^{-1}) (Kuppusamy *et al.* 2017). Ces HAP sont principalement amenés par le goudron de houille, un mélange amorphe et complexe de centaines de composés organiques. Ceux-ci sont majoritairement des CAP (HAP et CAP polaires, ces derniers étant initialement présents ou dérivés des HAP) mais des phénols ou encore des hydrocarbures aromatiques monocycliques tels que les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène) ont également été identifiés (Becker *et al.* 2001; Benhabib *et al.* 2010; Betts 1990; EPRI 1993; Janković and Janković 2014; Lee *et al.* 1992; Li and Suzuki 2010; Lundstedt *et al.* 2003; Mahjoub *et al.* 2000; Wehrer *et al.* 2011). Une grande partie des composés reste toutefois encore difficile à caractériser.

Le goudron de houille fait partie des DNAPL (phase liquide dense et non aqueuse). Avec le temps, les composés les plus polaires et solubles – *e.g.* naphthalène, phénols et BTEX – se dissolvent dans la phase aqueuse du sol (Benhabib *et al.* 2010; Eberhardt and Grathwohl 2002), provoquant alors une augmentation progressive de la viscosité du goudron (EPRI 1993; Lee *et al.* 1992) jusqu'à ce que ce dernier se solidifie (Benhabib *et al.* 2006; Peters *et al.* 2000). Les caractéristiques des goudrons de houille sont donc très variables et dépendantes du temps. A titre d'exemple, une étude a analysé huit goudrons de houille et a déterminé que (Lee *et al.* 1992) :

- leur teneur en Carbone Organique Total (COT) variait de 40 à 90 %, le reste étant des cendres et de l'eau,
- leur densité variait de 1,1 à 1,4 mg L^{-1} à 24 °C,
- leur viscosité variait de 0,034 à 6,6 Pa s à 40 °C,
- la fraction massique de 13 HAP variait de 2 à 35%, le reste étant d'autres contaminants organiques non analysés ou identifiés (autres HAP, CAP oxygénés, hydrocarbures aromatiques monocycliques *etc.*),

- les composés inorganiques majoritairement présents étaient des cyanures, de l'arsenic, du plomb, du vanadium et du chrome.

La toxicité du goudron de houille a également été évaluée en étudiant l'huile d'anthracène, obtenue après distillation du goudron (Loibner *et al.* 2004). Il a été démontré que cette huile était plus toxique qu'une solution contenant uniquement les 16 HAP US EPA à leurs limites de solubilité (*cf.* Annexe 1). Les autres contaminants organiques également présents dans le goudron de houille et non analysés ou identifiés induisent donc une augmentation globale de la toxicité, ce qui indique une nouvelle fois que l'évaluation de la toxicité d'un milieu goudronneux fondée uniquement sur les 16 HAP réglementaires mène à une sous-estimation de la toxicité réelle de ce milieu.

2.2.3.2. Forte affinité de la pollution avec les matières organiques et la matrice minérale des sols industriels

→ Interaction avec les matières organiques du sol :

Dans le cadre d'essais en laboratoire, il est essentiel de bien différencier les sols industriels prélevés sur site, dont la contamination en HAP est complexe (grande diversité de composés), des sols artificiellement dopés en HAP (un voire quelques composés uniquement) :

- dans les sols industriels, les matières organiques sont majoritairement d'origine anthropique (Monserie *et al.* 2009; Pernot *et al.* 2014) et la pollution est généralement ancienne et très peu disponible ;
- les sols artificiellement dopés en HAP sont le plus souvent des sols non pollués (*e.g.* sols de forêts, prairies ou champs) fraîchement contaminés par un ou plusieurs HAP. Les matières organiques majoritaires sont donc d'origine naturelle et récente et les HAP très disponibles. Par conséquent, ces sols se comportent différemment de ceux prélevés directement sur site et qui renferment un mélange complexe de polluants piégés au sein des matrices du sol depuis des années.

Le concept de disponibilité est très utilisé au sein de la communauté scientifique, bien qu'il n'existe pas encore de définition standard (Cachada *et al.* 2014; Ehlers and Loibner 2006; Harmsen and Naidu 2013; Reichenberg and Mayer 2006; Reid *et al.* 2000; Riding *et al.* 2013; Semple *et al.* 2004; Semple *et al.* 2003). Elle peut par exemple être définie comme la fraction pouvant potentiellement subir des processus d'ordre biologique, chimique ou physique. Le terme de biodisponibilité est employé lorsque la biodégradation est le processus majoritaire ciblé, ce qui est souvent le cas (Bogan and Sullivan 2003; Johnsen and Karlson 2007; Keane *et al.* 2008; Löser *et al.* 2000). Dans le cadre de ce travail, nous garderons le terme plus général de disponibilité car les processus physico-chimiques sont ici prédominants.

La faible disponibilité du goudron de houille dans les sols industriels s'explique par la forte sorption des composés organiques le constituant sur les phases organiques du sol et certaines surfaces minérales. La sorption est un mécanisme physico-chimique de rétention qui se présente sous deux formes distinctes (Weber Jr *et al.* 1991) :

- l'adsorption, terme proposé par Heinrich Kayser en 1881, qui est un processus rapide correspondant à l'accumulation de molécules (adsorbats) en **surface** de la matrice solide du sol (adsorbant). Lorsque les interactions prédominantes sont faibles et de nature électrostatique ou physique (*e.g.* forces de van der Waals), on parle d'adsorption physique, qui est un processus réversible. Lorsque les interactions prédominantes sont plus fortes et de type liaisons covalentes, on parle d'adsorption chimique, qui est un processus généralement irréversible (Calvet 1989) ;
- l'absorption, qui est un processus plus lent correspondant à la pénétration de molécules au sein du **volume** de la matrice solide du sol. Il s'agit d'un processus de partage entre phases.

La désorption est le processus inverse correspondant au transfert des CAP sorbés (peu disponibles) vers la phase aqueuse. Dans le cas des friches industrielles, la contamination des sols est généralement ancienne (plusieurs années à plusieurs décennies) et il a été constaté qu'une partie des HAP sorbés ne peut plus se désorber (Benhabib *et al.* 2006; Ressler *et al.* 1999). Des expériences de désorption de HAP, menées à 20 °C avec différents types de sols contaminés en suspension avec du Tenax®, ont mis en évidence trois fractions différentes (Cornelissen *et al.* 1998; Cornelissen *et al.* 2001; Cornelissen *et al.* 1997; Poot *et al.* 2014; Rhodes *et al.* 2010; Van Noort *et al.* 2003) :

- une fraction rapidement désorbable : nécessitant entre 10 et 50 h de contact avec une constante de vitesse de désorption approximativement égale à $10^{-1} - 10^1 \text{ h}^{-1}$, elle correspond à la fraction biodégradable ;
- une fraction lentement désorbable : nécessitant jusqu'à 100 h de contact avec une constante de vitesse de désorption approximativement égale à $10^{-3} - 10^{-1} \text{ h}^{-1}$, elle est présente en quantité plus importante que la fraction rapidement désorbable ;
- une fraction très lentement désorbable : nécessitant jusqu'à 300 h de contact avec une constante de vitesse de désorption approximativement égale à $10^{-5} - 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, elle est présente en quantité plus importante que la fraction lentement désorbable.

Les phénomènes de sorption/désorption ne sont donc pas totalement réversibles et la différence entre la quantité sorbée et la quantité désorbable, défini par le terme d'hystérèse, augmente avec le vieillissement de la pollution (Bogan and Trbovic 2003; Cébron *et al.* 2013; Hatzinger and Alexander 1995; Ma *et al.* 2012; Ncibi *et al.* 2007; Pignatello and Xing 1996; Reid *et al.* 2000; Wang *et al.* 2014; Wehrer *et al.* 2011; Wei *et al.* 2014; Zhao *et al.* 2010) (Figure 6). Par conséquent, il existe un dernier mécanisme plus lent mais qui joue un rôle clé dans l'accumulation, ou encore la séquestration (Luthy *et al.* 1997), des CAP dans les sols : la diffusion (Pignatello and Xing 1996; Wu and Gschwend 1986).

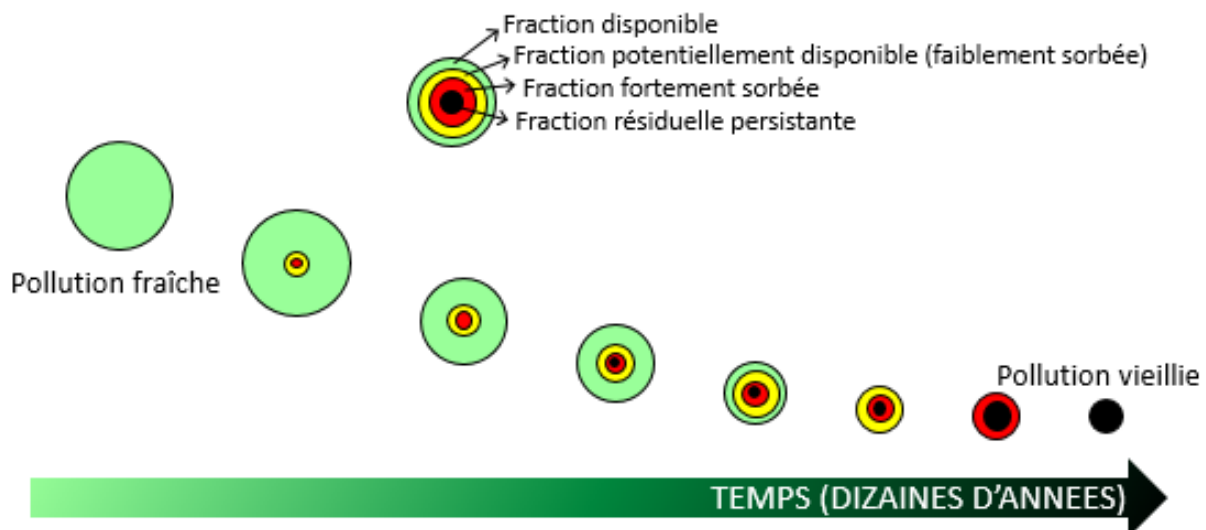


Figure 6 : Séquestration des HAP dans le sol en fonction du temps (adaptée de (Naidu 2014))

L'intensité du phénomène global de séquestration des HAP dépend i) des propriétés chimiques des HAP considérés (Hu and Aitken 2012; Jonsson *et al.* 2007; Kottler and Alexander 2001), tel que leur coefficient de partage carbone organique-eau (K_{oc} ; Tableau 1), et ii) des caractéristiques physico-chimiques des sols (Bogan and Sullivan 2003; Bogan and Trbovic 2003; Delle Site 2001; Han *et al.* 2015; Jonsson *et al.* 2007; Karl *et al.* 1999; Kottler *et al.* 2001; Nam and Alexander 1998; Pernot *et al.* 2013; Piatt and Brusseau 1998; Sun and Yan 2007; Wang *et al.* 2014; Yang *et al.* 2010b), tel que leur teneur en Carbone Organique Total (COT) et la nature des matières organiques. En effet, la séquestration des HAP est plus lente mais plus intense sur les matières organiques anthropiques ou fossiles que sur les matières organiques récentes et naturelles (Allen-King *et al.* 2002; Cornelissen and Gustafsson 2004; Cornelissen *et al.* 2005; Huang *et al.* 2003; Kopinke *et al.* 1995; Luthy *et al.* 1997; Semple *et al.* 2013; Weber Jr *et al.* 1998; Zhang *et al.* 2010) : le goudron de houille est donc à la

fois source et puits de HAP (Bayard *et al.* 2000; Benhabib *et al.* 2010; Benhabib *et al.* 2006; Broholm *et al.* 1999; Mahjoub *et al.* 2000).

→ Interaction avec la matrice minérale du sol :

La composition de la fraction minérale des sols joue également un rôle important sur la rétention des polluants organiques dans le sol :

- certaines surfaces minérales, notamment celles des minéraux argileux (Delle Site 2001; Hwang and Cutright 2002; Meleshyn and Tunega 2011; Yang *et al.* 2013) et de la goéthite (Tunega *et al.* 2009), ont, elles aussi, la capacité de séquestrer les polluants organiques dans le sol (Mader *et al.* 1997; Muller *et al.* 2007),
- les HAP sont généralement plus concentrés et donc moins disponibles dans les sols dont la texture granulométrique (argile, limon, sable) est fine (Amellal *et al.* 2001; Pernot *et al.* 2013).

D'autres composés minéraux, tels que les oxydes de fer ou les carbonates par exemple, peuvent également influencer la réactivité du sol. Ces aspects seront discutés dans la suite de la synthèse bibliographique.

L'ensemble de ces caractéristiques explique que les HAP font partie des Polluants Organiques Persistants (POP) (Jones and de Voogt 1999).

2.2.4. Techniques de dépollution actuelles des sols industriels contaminés par des HAP

Une dizaine de technologies différentes, utilisées seules ou combinées, peuvent être mises en œuvre pour le traitement d'un site contaminé par des HAP (Kuppusamy *et al.* 2017). Ce choix dépend de plusieurs paramètres, tels que l'usage futur du site traité ou la composition, concentration et localisation (zone non saturée ou zone saturée du sol) de la pollution. On s'intéressera ici exclusivement à la zone non saturée du sol.

Dans le cas de sites hautement pollués en HAP ($> 1 \text{ g kg}^{-1}$) et/ou à forte pression économique, la désorption thermique sur site (on site) ou *ex situ* (hors site) est généralement utilisée (Merino and Bucala 2007). La désorption thermique *in situ* (en place, i.e. ne nécessitant pas d'excavation de sol) est quant à elle en cours de développement mais reste rarement appliquée sur des sols contaminés par des HAP. Cette technique consiste à appliquer de la chaleur dans les sols excavés afin i) de dégrader en dioxyde de carbone et en eau les polluants les plus volatils, ii) d'extraire par volatilisation les polluants volatils, semi-volatils voire peu volatils et iii) de stabiliser certains polluants par condensation (Biache *et al.* 2008). La désorption à basse température (entre 90 et 320 °C) est la technique la plus utilisée en France (Colombano *et al.* 2010) mais des températures de chauffe plus élevées (entre 320 et 560 °C) sont également employées (EPA 2007). Cette technique est rapide (plusieurs dizaines de tonnes par heure) et très efficace pour de fortes teneurs en polluants (Colombano *et al.* 2010). Cependant, elle i) modifie fortement les propriétés physico-chimiques du sol (Biache *et al.* 2008; Bonnard *et al.* 2010; Cébron *et al.* 2011), ii) est coûteuse (entre 60 et 110 € par tonne de sols traités après excavation (Colombano *et al.* 2010)), et iii) particulièrement émettrice de dioxyde de carbone en raison de l'excavation des terres et surtout de l'énergie requise pour chauffer le sol, puisque des températures supérieures à 400 °C sont nécessaires dans le cas des HAP.

Dans le cas de sites plus faiblement pollués en HAP et/ou à plus faible pression économique, on utilise généralement des procédés biologiques qui consistent à utiliser la capacité des microorganismes à minéraliser les polluants organiques en dioxyde de carbone et en eau en conditions aérobies et plus rarement en méthane, dihydrogène, diazote, sulfure et soufre en conditions anaérobies (EPA 2007). La bioremédiation a comme principaux avantages d'être peu coûteuse et de préserver les fonctions du sol. Cependant, les HAP lourds sont difficilement

biodégradables et les durées de traitement sont souvent très longues : dans le cas des HAP elles peuvent atteindre plusieurs années. Les techniques employées sont généralement sur site ou *ex situ* (Figure 7) :

- lors d'un traitement par biotertre (entre 30 et 80 € par tonne de sols traités après excavation), les sols excavés sont mis en tas et de l'eau, de l'oxygène et des nutriments peuvent être apportés au sein du tas pour favoriser la biodégradation (amendement). Ce procédé permet un bon contrôle des paramètres tels que la pluviométrie mais nécessite une bonne préparation des terres polluées pour être efficace ;
- lors d'un compostage (entre 15 et 40 € par tonne de sols traités après excavation (Colombano *et al.* 2010)), les sols excavés sont disposés en tas trapézoïdaux régulièrement espacés (andains) et mélangés avec des amendements organiques (compost) afin de favoriser la biodégradation. Ce procédé permet une bonne aération des terres polluées ;
- lors d'un épandage (« landfarming ») (entre 12 et 35 € par tonne de sols traités après excavation (Colombano *et al.* 2010), les sols excavés sont étalés sur une faible épaisseur et régulièrement mélangés afin d'optimiser le contact entre l'oxygène et la terre polluée. Ce procédé est le moins coûteux des trois mais nécessite également une surface de traitement importante.

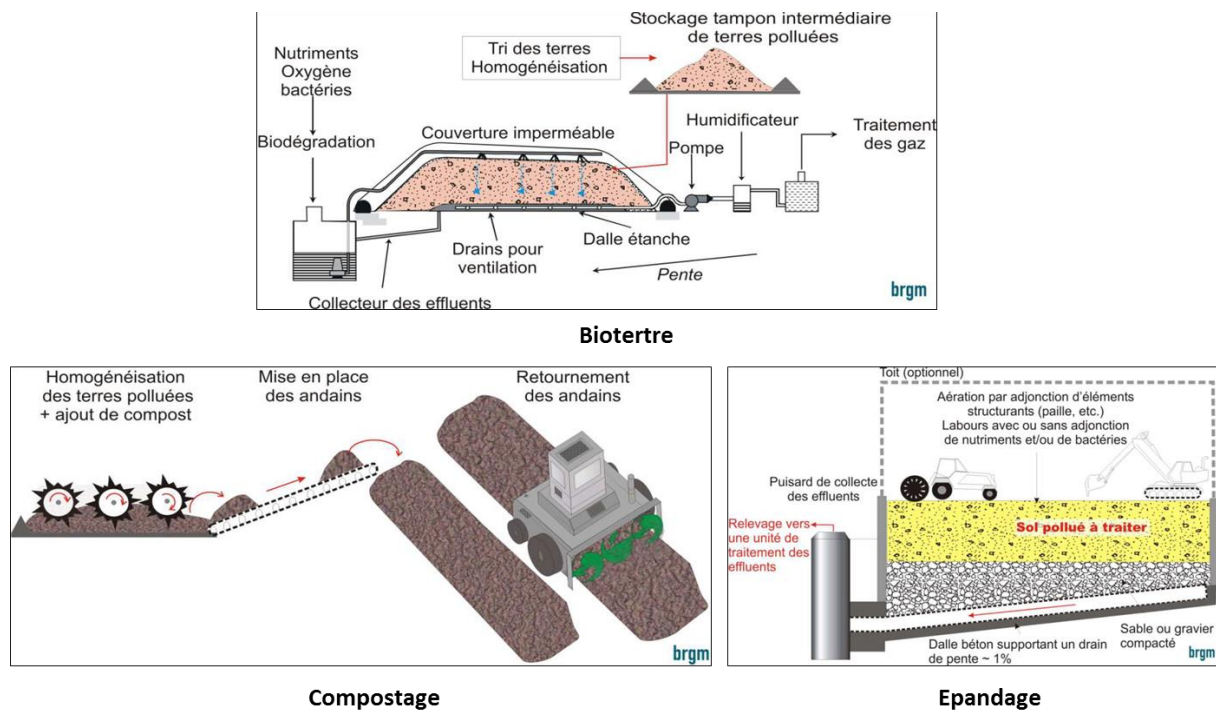


Figure 7 : Schémas de principe du traitement en biotertre, du compostage et de l'épandage (Colombano *et al.* 2010)

Il existe également une technique biologique *in situ* : le bioventing (entre 15 et 150 € par tonne de sols traités (Colombano *et al.* 2010)). Celle-ci consiste à injecter dans le sol de l'oxygène et éventuellement des nutriments pour stimuler l'activité microbienne et la biodégradation des contaminants organiques. Elle est toutefois très peu appliquée aux HAP car son efficacité est limitée par la forte hétérogénéité du sol et la trop lente pénétration de l'oxygène dans un milieu goudronneux.

Enfin, ces dernières années une troisième nature de procédés est de plus en plus utilisée du fait de son efficacité, de ses coûts de traitement modérés et de sa rapidité. Il s'agit des procédés chimiques, et plus particulièrement l'oxydation chimique *in situ* (ISCO).

3. Traitement des HAP par oxydation chimique *in situ* (ISCO)

3.1. Principe et mécanismes réactionnels

3.1.1. Définition

L'oxydation chimique *in situ* (ISCO) est une technique physico-chimique de dépollution des eaux souterraines (zone saturée) et des sols (zone non saturée) contaminés par des composés organiques tels que les COHV, les HAP, les BTEX ou les pesticides. Elle consiste à injecter dans la nappe ou le sol des réactifs oxydants, liquides, solides ou gazeux, afin qu'ils réagissent avec les polluants au niveau du panache (polluants dissous en phase aqueuse) et/ou de la zone source (polluants en phase pure, ou NAPL). L'objectif est de dégrader les polluants en substances moins toxiques ou plus rapidement biodégradables, voire, dans le cas d'une oxydation complète, en dioxyde de carbone et en eau (Simonnot and Croze 2012).

L'ISCO est donc une technique destructive, rapide (entre quelques semaines et quelques mois) et au coût modéré (entre 40 et 95 € par tonne de sols traités) (Colombano *et al.* 2010).

3.1.2. Premier mécanisme : transfert d'électrons

L'oxydation est une réaction chimique durant laquelle un composé cède un ou plusieurs électrons (réducteur) à un autre composé (oxydant). L'oxydation du réducteur sous sa forme oxydée s'accompagne toujours de la réduction de l'oxydant sous sa forme réduite. Le pouvoir de chaque oxydant est caractérisé par le potentiel d'oxydoréduction du couple oxydant/réducteur correspondant. Le potentiel standard d'oxydoréduction (E°) est défini en prenant comme référence celui du couple H_2/H^+ à $pH = 0$ et à $25^{\circ}C$. Un potentiel élevé indiquant un oxydant fort, on peut prévoir le sens d'une réaction d'oxydoréduction en comparant les potentiels des deux couples impliqués : c'est la règle (thermodynamique) du gamma (Figure 8).

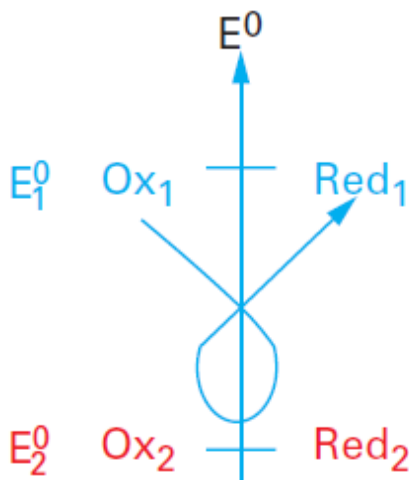
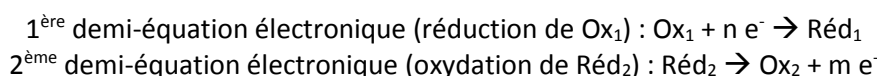


Figure 8 : Règle du gamma (citée dans (Simonnot and Croze 2012))

Ainsi, si l'on considère deux couples redox $Ox_1 / Ré_1$ (E°_1) et $Ox_2 / Ré_2$ ($E^{\circ}_2 < E^{\circ}_1$), les réactions suivantes ont lieu (m et n sont deux nombres entiers) :



Réaction globale d'oxydoréduction : $m Ox_1 + n Ré_2 \rightarrow m Ré_1 + n Ox_2$ (Figure 8 : sens de la flèche)

3.1.3. Deuxième mécanisme : formation de radicaux libres

Certaines réactions donnent lieu à la formation de radicaux libres, comme le radical sulfate ou le radical hydroxyle. Les radicaux libres sont des espèces chimiques possédant au moins un électron non apparié sur leur couche externe, ce qui leur confère une très grande réactivité. L'oxydation d'un composé par voie radicalaire obéit à un mécanisme réactionnel comprenant de nombreuses réactions (Simonnot and Croze 2012). Ces mécanismes seront plus développés dans les paragraphes « Réactif de Fenton » et « Persulfate » de la partie « Oxydants usuels » ci-dessous.

3.2. Oxydants usuels

Quatre oxydants sont principalement utilisés en ISCO (Bacocchi 2013; Siegrist *et al.* 2011) : le permanganate (Brown *et al.* 2003; De Souza e Silva *et al.* 2009b; DOE 1999), le réactif de Fenton (Watts 2006; Watts *et al.* 2002; Watts and Teel 2005; Yap *et al.* 2011), le persulfate (Tsitonaki *et al.* 2010; Watts 2011; Zhao *et al.* 2013) et l'ozone (Choi *et al.* 2001; Masten and Davies 1997; O'Mahony *et al.* 2006; Rivas *et al.* 2009). Leurs potentiels d'oxydoréduction sont tous assez élevés pour oxyder la plupart des polluants organiques (Tableau 2).

L'ozone, seul réactif gazeux, a l'avantage de diffuser rapidement au sein de la zone non saturée du sol. Cependant, sa faible persistance (temps de demi-vie de trente secondes dans les conditions standards) et sa mise en œuvre complexe sur le terrain (fabrication sur place) (Touzé *et al.* 2005) s'avèrent être des inconvénients trop importants pour le traitement de sols de cokerie dans lesquels la pollution, peu disponible, nécessite un temps de contact conséquent entre l'oxydant et le polluant. L'étude de l'ozone a donc été exclue de ce travail.

Tableau 2 : Potentiels standards d'oxydoréduction des oxydants usuels par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH)

Réactif	Oxydant	Couple oxydant/réducteur	Demi-équation électronique	E° [V]
Réactif de Fenton				
Persulfate activé	Radical hydroxyle	OH·/H ₂ O	OH· + H ⁺ + e ⁻ → H ₂ O	2,80
Ozone activé				
Persulfate activé	Radical sulfate	SO ₄ · ⁻ /SO ₄ ²⁻	SO ₄ · ⁻ + e ⁻ → SO ₄ ²⁻	2,60
Ozone	Ozone	O ₃ /O ₂	O ₃ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	2,07
Persulfate	Persulfate	S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2 e ⁻ → 2 SO ₄ ²⁻	2,01
Peroxyde d'hydrogène	Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂ / H ₂ O	H ₂ O ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → 2 H ₂ O	1,77
Permanganate	Permanganate	MnO ₄ ⁻ /MnO ₂	MnO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O + 3 e ⁻ → MnO ₂ + 4 HO ⁻	1,67
-	Ion hydrogène	H ⁺ /H ₂	2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂	0,00

3.2.1. Permanganate3.2.1.1. Mécanisme et cinétique

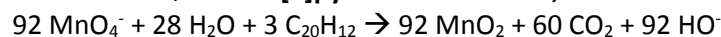
Le permanganate implique uniquement des transferts d'électrons. Il réagit suivant différentes demi-équations électroniques en fonction du pH, mais dans les conditions naturelles la formation de dioxyde de manganèse est généralement observée selon la demi-équation (1) :



L'oxydation des composés organiques par le permanganate obéit en principe à une cinétique du second ordre : la vitesse est proportionnelle à la concentration en permanganate et en polluant (Simonnot and Croze 2012).

3.2.1.2. Stœchiométrie et sous-produits d'oxydation

L'oxydation complète des HAP par le permanganate aboutit à la formation de dioxyde de manganèse et dioxyde de carbone selon un rapport stœchiométrique Oxydant/Polluant dépendant du HAP. Par exemple :



Lorsque la minéralisation des HAP par le permanganate n'est pas complète, quelques sous-produits ont été identifiés, par exemple :

- des cétones aromatiques polycycliques, telles que la 9-fluorénone, l'acénaphténone et la 9,10-antraquinone respectivement formés à partir du fluorène, de l'acénaphtène et de l'antracène (Forsey 2004),
- des acides carboxyliques aromatiques, tels que l'acide phtalique et l'acide biphenyl-2,20-dicarboxylique respectivement formés à partir du naphthalène et du phénanthrène (Arndt and Lee 1981).

3.2.1.3. Points forts et facteurs limitants

Bien que le potentiel d'oxydoréduction du permanganate soit le plus faible des oxydants usuels (Tableau 2), sa vitesse de décomposition est également très lente. Sa persistance dans le sol peut donc atteindre plusieurs mois (Simonnot and Croze 2012), ce qui assure un contact efficace entre l'ensemble de la pollution et l'oxydant.

Le principal facteur limitant du permanganate est la formation du dioxyde de manganèse (MnO_2) lors de l'oxydation. En s'accumulant aux interfaces entre la phase aqueuse du sol et les NAPL ou en colmatant l'espace poreux du sol, il réduit la perméabilité de ce dernier et défavorise donc i) le contact entre le polluant et l'oxydant (Siegrist *et al.* 2011), et ii) l'établissement de végétation par l'instauration de conditions anaérobies (Sirguy *et al.* 2008). Il est toutefois important de noter que l'effet néfaste du dioxyde de manganèse ne sera quasiment pas visible dans les sols dont la perméabilité est déjà faible.

Ensuite, l'ISCO est une technique non sélective, c'est-à-dire que les oxydants peuvent réagir avec d'autres cibles que les polluants visés : la quantité d'oxydant consommée par ces autres réactions est connue sous le nom de Demande en Oxydant Totale (TOD), Demande Naturelle en Oxydant (NOD) ou encore Demande en Oxydant du Sol (SOD) (Haselow *et al.* 2003). Le permanganate est le moins sélectif des oxydants usuels (Brown 2003), ce qui peut être :

- un point fort puisqu'il est capable de détruire une grande variété de polluants ;
- un facteur limitant puisqu'il faut utiliser des quantités plus importantes de permanganate pour parvenir à traiter efficacement l'ensemble de la pollution. Lorsque cela est possible, il est donc important d'estimer la TOD du permanganate dans un sol avant de débiter la dépollution afin d'ajuster au mieux les quantités à injecter et d'éviter tout effet « rebond » (Liao *et al.* 2011).

Enfin, étant donné que l'utilisation de permanganate provoque une altération de la croissance des plantes et une dégradation des paramètres du sol (*e.g.* décomposition de la matière organique naturelle et baisse importante de la perméabilité du sol) (Sirguy *et al.* 2008), sa longue persistance dans le sol peut induire une toxicité résiduelle et par conséquent empêcher la revégétalisation du milieu. Il faut donc veiller à ne pas injecter un trop grand excès de permanganate.

3.2.1.4. Nouvelles formulations / Améliorations récentes du procédé

Des études récentes se sont focalisées sur le problème posé par la précipitation de $MnO_{2(s)}$. Il a été montré que l'utilisation d'acides organiques faibles tels que l'acide citrique et l'acide oxalique permettait de dissoudre le dioxyde de manganèse lié au sol via un mécanisme de complexation (Li and Schwartz 2004a; Li and Schwartz 2004b). Des agents stabilisateurs visant à maintenir le dioxyde de manganèse en suspension dans la phase aqueuse du sol par inhibition de la coagulation et de la croissance de ces particules ont également été testés. L'hexamétaphosphate de sodium (HMP) est l'agent finalement recommandé, car bien que légèrement moins efficace et plus sensible aux conditions expérimentales que la gomme arabique, c'est un composé inorganique qui réagit peu avec le permanganate, au contraire de la gomme arabique qui est un composé organique donc plus oxydable et consommateur de permanganate (Crimi and Ko 2009). Des expériences en colonne ont également montré que la rétention de MnO_2 et l'efficacité du HMP dépendaient du milieu. Ainsi, des milieux riches en fer ou en matières organiques favorisent le dépôt de MnO_2 , les premiers par interaction électrostatique de MnO_2 (chargé négativement à pH neutre) avec les cations de fer, les deuxièmes par formation supplémentaire de MnO_2 liée à l'oxydation de la matière organique par le permanganate (Crimi *et al.* 2009).

L'autre inconvénient majeur du permanganate étant sa faible sélectivité vis-à-vis des matières organiques, un article a étudié l'effet de la température sur l'oxydation des matières organiques naturelles par le permanganate (De Weert *et al.* 2014). Les oxydations ont été effectuées à 5 et 16 °C sur deux sols naturels dopés avec trois contaminants organiques (DNAPL) – le perchloroéthylène, le trichloroéthylène et l'hexachlorobutadiène – et cinq composés organiques naturels (cellulose, bois de chêne, tourbe à roseaux, tourbe de forêt et anthracite). Les résultats ont montré qu'une température plus basse ralentissait l'oxydation des matières organiques naturelles sans toutefois affecter la cinétique d'oxydation du PCE et du TCE. Il pourrait donc s'avérer intéressant de travailler à plus faible température avec le permanganate pour permettre de mieux focaliser les effets de l'oxydant sur les composés cibles.

3.2.1.5. Mise en œuvre pour le traitement des sols

Les deux formes principales de permanganate sont le permanganate de potassium, vendu en poudre ou granulés, et le permanganate de sodium, vendu généralement sous forme de solution aqueuse à 40 % en masse. La seconde forme, bien que plus coûteuse, ne demande qu'une dilution, plus simple à mettre en œuvre sur site qu'une dissolution.

De plus, la solubilité dans l'eau du permanganate de sodium est plus élevée que celle du permanganate de potassium (900 contre 64 g L⁻¹ à 20 °C), ce qui permet de travailler avec une gamme plus étendue de concentrations avec le permanganate de sodium, d'autant plus que la solubilité de ces composés diminue avec la température.

Les solutions de permanganate de sodium ou potassium sont généralement injectées à des concentrations comprises entre 2 et 4 % (40 g L⁻¹) (Simonnot and Croze 2012). Leur densité est supérieure à l'unité, ce qui peut se révéler être un avantage pour le traitement des DNAPL tels que le goudron de houille puisque la solution oxydante a alors tendance à suivre le trajet emprunté par le polluant au moment de son introduction dans le sol.

3.2.2. Réactif de Fenton

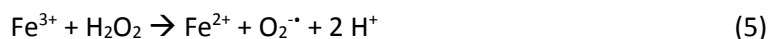
3.2.2.1. Mécanisme et cinétique

Le peroxyde d'hydrogène peut directement réagir par transfert d'électrons suivant la demi-équation électronique (2). Cependant, en pratique il n'est quasiment jamais utilisé de cette manière au vu de

son potentiel d'oxydoréduction moyen et de sa décomposition spontanée, rapide et exothermique en eau et dioxygène (3) :



De manière générale, le peroxyde d'hydrogène est catalysé par du fer^{II} afin de former des radicaux hydroxyles très réactifs : c'est le réactif de Fenton. Le mécanisme radicalaire met en jeu la formation des radicaux hydroxyles (équation 4) et la régénération du fer^{II} (équations 5 et 6) :

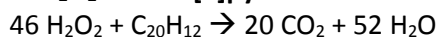
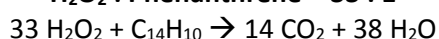


Il est nécessaire de se placer en conditions acides (pH < 4) afin d'éviter la précipitation du fer dissous en hydroxyde de fer. Cependant, si les sols à traiter sont à fort pouvoir tampon ou doivent par la suite être reconditionnés, le réactif de Fenton est généralement modifié par chélation du fer avec des composés tels que l'EDTA, l'acide citrique ou le catéchol, ce qui permet de maintenir le fer en solution en milieu neutre (Ferrarese *et al.* 2008; Siegrist *et al.* 2011). On parle alors de « Fenton-like » ou « Fenton modifié ». De plus, une autre alternative à l'utilisation de fer est l'électro-Fenton, ou « EK-Fenton », une technique de remédiation fondée sur la génération de radicaux hydroxyles par voie électrochimique. Elle sera décrite plus en détails ci-après (cf. I.3.3.3).

Enfin, l'oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton obéit en principe à une cinétique du second ordre : la vitesse est proportionnelle à la concentration en radical hydroxyle et en polluant (Watts 2006).

3.2.2.2. Stœchiométrie et sous-produits d'oxydation

L'oxydation complète des HAP par le réactif de Fenton aboutit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau selon un rapport stœchiométrique Oxydant/Polluant dépendant du HAP. Par exemple :



Lorsque la minéralisation des HAP par le réactif de Fenton n'est pas complète, quelques sous-produits ont été identifiés, par exemple :

- des cétones aromatiques polycycliques et plus particulièrement des diones (Lee and Hosomi 2001a; Lundstedt *et al.* 2006),
- des acides carboxyliques aromatiques, tels que l'acide salicylique et l'anhydride naphthalique respectivement formés à partir du phénanthrène et du naphthalène (Kanel *et al.* 2003; Lundstedt *et al.* 2006).

3.2.2.3. Points forts et facteurs limitants

Le potentiel d'oxydoréduction des radicaux hydroxyles est le plus élevé des oxydants usuels (Tableau 2). En outre, d'autres radicaux, superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$) et perhydroxyles (HO_2^\bullet) notamment, peuvent être

formés en plus de radicaux hydroxyles et ont la faculté de favoriser la désorption de composés organiques ou encore de dégrader des composés hautement oxydés par le biais de réactions de réduction (Siegrist *et al.* 2011).

Cependant, la persistance du peroxyde d'hydrogène est de quelques jours seulement (Simonnot and Croze 2012), ce qui peut être un inconvénient majeur lors du traitement de sols dans lesquels les polluants sont fortement sorbés et peu disponibles. Les quantités d'oxydant à utiliser sont donc importantes, d'autant plus que la TOD des radicaux hydroxyles est la deuxième plus élevée des oxydants usuels après le permanganate (Brown 2003).

Un autre facteur limitant majeur est le nombre important de réactions parasites qui neutralisent les radicaux hydroxyles. En effet, ces derniers peuvent réagir entre eux ou avec des ions hydrogénocarbonate, carbonate, nitrate, phosphate, sulfate, chlorure (« radical scavenging »). De plus, le peroxyde d'hydrogène est également un réducteur, donc il peut consommer les radicaux hydroxyles s'il est présent en concentration trop élevée (Simonnot and Croze 2012). Enfin, le réactif de Fenton est le moins coûteux des oxydants usuels mais sa manipulation est délicate à cause de la dismutation du peroxyde d'hydrogène en eau et dioxygène, qui est une réaction fortement exothermique.

Il existe un moyen simple de limiter à la fois les réactions parasites consommant les radicaux hydroxyles et la décomposition du peroxyde d'hydrogène, qui est l'injection séquentielle de réactif dans le sol (Goi and Trapido 2004; Lemaire 2011; Nam *et al.* 2001). Cependant, l'élévation de température peut aussi avoir un effet positif sur le traitement puisque la chaleur dégagée peut favoriser les transferts de masse et la vitesse de réaction : plus la température est élevée, plus la désorption des polluants est importante et les réactions rapides (Venny *et al.* 2012a).

Enfin, les conditions acides nécessaire à l'efficacité du réactif de Fenton peuvent avoir des conséquences économiques et environnementales négatives sur le traitement (Usman *et al.* 2016b). D'un point de vue économique, le pouvoir tampon parfois élevé de certains sols peut induire l'utilisation d'une quantité importante d'acide pour parvenir à maintenir un pH proche de 3 lors du traitement. D'un point de vue environnemental, le fait de devoir travailler en milieu acide peut favoriser (Laurent 2012) :

- une dissolution de métaux à des concentrations pouvant être nocives pour de nombreux organismes vivants,
- une diminution de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) et donc des teneurs en cations potassium, magnésium et sodium, essentiels pour de nombreux organismes vivants,
- une altération de la croissance de la végétation.

Ces effets environnementaux restent toutefois temporaires.

3.2.2.4. Nouvelles formulations / Améliorations récentes du procédé

D'une part, le réactif de Fenton est une technique efficace mais qui peut être limitée par i) la conversion trop rapide du fer^{II} en fer^{III} et ii) la neutralisation des radicaux hydroxyles si le fer^{II} est présent en trop grand excès par rapport au peroxyde d'hydrogène ou si le sol est trop riche en « radical scavengers ». C'est pourquoi l'utilisation d'autres formes du fer, telles que le fer à d'autres degrés d'oxydation ou des minéraux de fer, est de plus en plus étudiée.

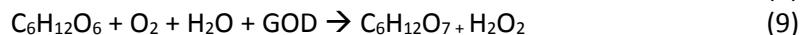
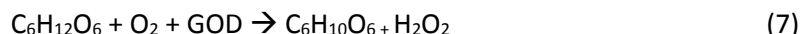
La chélation du fer^{II} a le double avantage de permettre un traitement aux pH rencontrés dans les milieux naturels et de ralentir la conversion du fer^{II} en fer^{III}. Les chélatants les plus fréquemment rencontrés sont l'acide citrique (Bocos *et al.* 2015; Lemaire *et al.* 2013) et l'EDTA (Bocos *et al.* 2015; Gryzenia *et al.* 2009). Quelques études mettent également en avant l'aptitude de certains chélatants, tels que les ligands macrocycliques tétraamido (TAML) (Banerjee *et al.* 2009; Wang *et al.* 2013), à catalyser le peroxyde d'hydrogène autant avec le fer^{II} qu'avec le fer^{III}. Un chélatant particulièrement

intéressant est le pyrophosphate de sodium, un composé inorganique ne risquant par conséquent pas de consommer les radicaux formés. Le fer^{III} chélaté par le pyrophosphate de sodium a été étudié pour le traitement de terres artificiellement contaminées par du phénanthrène et du fluoranthène (Venny *et al.* 2012b). Celui-ci a permis d'obtenir un meilleur taux de dégradation (85%) que les chélatants organiques également testés (79% pour l'EDTA, 73% pour l'acide oxalique et l'acide malique, 58% pour le citrate de sodium).

L'efficacité du réactif de Fenton selon le degré d'oxydation du fer employé pour catalyser le peroxyde d'hydrogène a également été étudiée (Khan *et al.* 2009). Les résultats obtenus dépendent beaucoup du type de polluant, mais le fer^{II} obtient toutefois souvent les meilleurs taux de dégradation. De même, le peroxyde d'hydrogène catalysé par le fer⁰ et le fer^{III} a été testé sur un sol dopé en phénanthrène, anthracène, pyrène et benzo[a]pyrene (Pardo *et al.* 2016). Les deux types de fer conduisent à des taux de dégradation similaires mais supérieurs au peroxyde d'hydrogène seul uniquement pour le phénanthrène et le pyrène.

Une autre étude a mis en avant une plus grande dégradation des HAP présents dans un sol de cokerie par le peroxyde d'hydrogène catalysé par la magnétite (55%) par rapport au peroxyde d'hydrogène seul ou catalysé par le fer^{II} (< 5%) (Usman *et al.* 2012b). De même, une plus grande dégradation de pyrène dans l'eau a été observée avec le peroxyde d'hydrogène catalysé par de la pyrite (96%) par rapport au réactif de Fenton classique (35%) (Choi *et al.* 2014). Cependant, tout comme le fer⁰, l'utilisation de magnétite ou pyrite en tant que technique de dépollution *in situ* paraît difficile, à moins que celles-ci soient déjà naturellement présentes dans le sol ou qu'une technique d'injection de la formulation oxydante par malaxage (« soil mixing ») soit utilisée.

D'autre part, un autre inconvénient du réactif de Fenton est le risque associé au transport de peroxyde d'hydrogène concentré lors de la mise en œuvre du traitement sur le terrain. C'est pourquoi certains auteurs se sont penchés sur la formation sur site de peroxyde d'hydrogène à partir du β-D-glucose (C₆H₁₂O₆) et d'une enzyme biodégradable et non toxique, la glucose-oxydase (GOD). La première réaction (réaction 7) est une oxydation en milieu acide (pH 4) du β-D-glucose par le dioxygène pour former du peroxyde d'hydrogène et du glucono-δ-lactate (C₆H₁₀O₆). Ce dernier réagit ensuite spontanément en milieu aqueux (réaction 8) pour former de l'acide gluconique (C₆H₁₂O₇) et la réaction-bilan (9) est obtenue (Tao *et al.* 2009) :



La formation enzymatique du peroxyde d'hydrogène a obtenu des résultats encourageants sur le trichlorophénol (Ahuja *et al.* 2007) et le bleu acide 113 (Karimi *et al.* 2012), un colorant à la structure moléculaire complexe. A notre connaissance, elle n'a toutefois jamais été testée sur des échantillons solides et des HAP.

3.2.2.5. Mise en œuvre pour le traitement des sols

Le peroxyde d'hydrogène est généralement disponible en solution à 35 ou 50 % massique mais il est plutôt utilisé à des concentrations inférieures ou égales à 10 % pour des raisons de sécurité. En effet, étant donné son instabilité, au-delà de telles concentrations, une libération de chaleur et par conséquent une augmentation locale de température voire un dégagement de vapeur et la volatilisation de contaminants peuvent avoir lieu, voire même une explosion violente. Le fer^{II} est quant à lui le plus souvent préparé par dissolution de sulfate de fer^{II} (Simonnot and Croze 2012).

Le peroxyde d'hydrogène et le fer^{II} sont injectés alternativement dans le sol. L'apport de fer n'est cependant pas forcément nécessaire si le sol contient déjà suffisamment de substances susceptibles

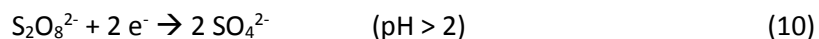
de catalyser le peroxyde d'hydrogène, tels que les oxydes de fer naturels comme la goethite (α -FeOOH), l'hématite (α -Fe₂O₃), la magnétite (Fe₃O₄) ou la ferrihydrite (α -Fe₁₀O₁₅.9H₂O) (Venny *et al.* 2012a; Yap *et al.* 2011).

3.2.3. Persulfate

3.2.3.1. *Mécanisme et cinétique*

Le persulfate peut à la fois impliquer des transferts d'électrons (que nous nommerons dans ce document désormais « persulfate ») et la formation de radicaux libres (que nous nommerons dans ce document désormais « persulfate activé »).

Pour le persulfate, dans les conditions naturelles, la demi-équation électronique (10) mise en jeu est :

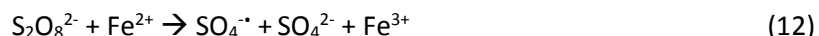


Pour le persulfate activé, quatre moyens d'activation différents sont principalement employés : l'activation thermique, le fer^{II}, le peroxyde d'hydrogène et l'activation alcaline.

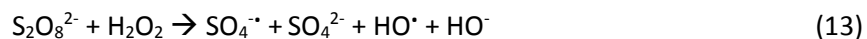
L'activation thermique du persulfate se fait à des températures comprises entre 40 et 99 °C et permet de convertir le persulfate en radicaux sulfates (réaction 11). Son aptitude à dégrader les HAP présents dans les sols industriels, notamment les HAP lourds, a déjà été observée (Liao *et al.* 2014; Zhao *et al.* 2013).



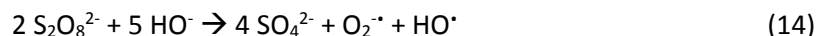
De manière identique au réactif de Fenton, le fer^{II} a la capacité de céder un électron au persulfate, ce qui initie la génération des radicaux sulfate (réaction 12). Il est nécessaire de se placer en conditions acides (pH < 4) afin d'éviter la précipitation du fer dissous en hydroxyde de fer. Il est toutefois également possible de complexer le fer, avec par exemple de l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), de l'acide citrique ou de l'acide nitrilotriacétique (NTA), afin de pouvoir effectuer le traitement en conditions neutres.



Bien que ce moyen d'activation soit encore peu documenté, l'utilisation simultanée du persulfate et du peroxyde d'hydrogène aurait un effet synergique. En effet, les radicaux sulfates formés par le persulfate auraient la capacité de former des radicaux hydroxyles et inversement pour le peroxyde d'hydrogène (réaction 13). L'efficacité d'un tel traitement serait pas conséquent meilleure qu'un traitement par l'un des deux oxydants utilisé seul (Block *et al.* 2004).



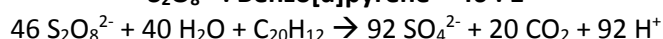
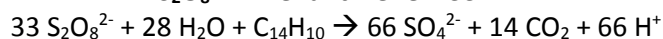
Le persulfate activé à l'aide d'une base permet de former, en plus des radicaux sulfates, des radicaux hydroxyles, dont le potentiel d'oxydoréduction est encore plus élevé. Cette technique nécessite une basification importante du sol (pH > 10) et son mécanisme est le moins connu des quatre moyens d'activation. L'équation-bilan (14) a toutefois récemment été proposée (Watts 2011) :



Enfin, l'oxydation des composés organiques par le persulfate activé obéit en principe à une cinétique du second ordre : la vitesse est proportionnelle à la concentration en persulfate et en polluant (Siegrist *et al.* 2011).

3.2.3.2. Stœchiométrie et sous-produits d'oxydation

L'oxydation complète des HAP par le persulfate aboutit à la formation de dioxyde de carbone et de sulfates selon un rapport stœchiométrique Oxydant/Polluant dépendant du HAP. Ces rapports sont toutefois identiques à ceux obtenus avec le réactif de Fenton :



L'utilisation du persulfate en ISCO est encore récente donc peu de sous-produits d'oxydation ont été identifiés. Seule une étude (Liao *et al.* 2014) a rapporté la formation :

- de CAP-O tels que la 9-fluorénone, l'acénaphthylénone, la 9,10-anthraquinone, la benz[a]anthracène-7,12-dione, la périnaphténone, le dibenzofurane ou le 1-(2-hydroxypropyl)naphthalène,
- d'anhydride naphthalique à partir de l'acénaphthylène.

3.2.3.3. Points forts et facteurs limitants

Un potentiel d'oxydoréduction élevé (Tableau 2) associé à une persistance dans le sol de plusieurs semaines (Simonnot and Croze 2012) démontre le potentiel du persulfate activé en tant qu'oxydant des HAP peu disponibles. Sa TOD est plus faible que celle du permanganate et du réactif de Fenton (Brown 2003). Il faut cependant veiller à ne pas en injecter un trop grand excès afin de limiter les effets de toxicité résiduelle liés à la présence de persulfate dans le sol (Laurent 2012). De plus, les radicaux sulfates peuvent réagir avec les ions carbonate, bicarbonate ou chlorure (« radical scavenging »), ce qui diminue l'efficacité du traitement.

Chaque moyen d'activation du persulfate a ses avantages et ses inconvénients (Tableau 3). Une étude réalisée en 2013 avait comme objectif de comparer l'efficacité des différents moyens d'activation du persulfate sur le traitement d'un sol de cokerie pollué par des HAP (Zhao *et al.* 2013). Il a été montré que l'activation thermique obtenait les meilleurs résultats (99% des HAP dégradés à 60 °C), suivie par l'utilisation de fer^{II} complexé par le citrate (90% des HAP dégradés avec un ratio molaire Persulfate : Citrate : Fer égal à 2 : 1 : 1). Le système persulfate/peroxyde d'hydrogène (ratio molaire Persulfate : Peroxyde d'hydrogène égal à 1 : 1) et l'activation alcaline (pH 12) donnent quant à eux de moins bons résultats (respectivement 82 et 72% des HAP dégradés).

Le traitement du sol contaminé par le persulfate provoque de temporaires mais importantes diminutions locales de pH, ce qui peut favoriser (Laurent 2012) :

- une dissolution de métaux à des concentrations pouvant être nocives pour de nombreux organismes vivants,
- une diminution de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) et donc des teneurs en cations potassium, magnésium et sodium, essentiels pour de nombreux organismes vivants,
- une altération de la croissance de la végétation.

De plus, le persulfate introduit dans l'eau du sol des concentrations en sulfates qui peuvent largement excéder les concentrations réglementairement admises (250 mg L⁻¹). Il faut donc limiter

les quantités de persulfate à utiliser, bien qu'un phénomène de dilution puisse rapidement diminuer ces concentrations.

Tableau 3 : Avantages et inconvénients des techniques d'activation du persulfate
(Block et al. 2004; Watts 2011; Wilson et al. 2013; Zhao et al. 2013)

	Avantages	Inconvénients
Activation thermique	<ul style="list-style-type: none"> - Favorise la désorption des polluants sorbés dans la matrice solide du sol - Plus efficace sur les HAP lourds - Beaucoup de retours d'expériences 	Coûts énergétique et environnemental élevés
Fe ^{II}	<ul style="list-style-type: none"> - Coût - Beaucoup de retours d'expériences 	<ul style="list-style-type: none"> - Conditions acides difficiles à instaurer dans les milieux au fort pouvoir tampon tels que les milieux argileux, organiques ou calcaires - Impact environnemental néfaste de l'acidification - Réactions parasites entre le persulfate et le Fe^{II}
Fe ^{II} complexé	<ul style="list-style-type: none"> - Pas d'acidification nécessaire - Nouvelle attaque possible après complexation du Fe^{III} formé par dégradation du Fe^{II} 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût plus élevé des réactifs - Impact environnemental néfaste de certains chélatants (EDTA notamment)
Peroxyde d'hydrogène	<ul style="list-style-type: none"> - Attaque multi-radicaux (radicaux sulfates et hydroxyles) - Activation thermique possible du persulfate grâce à la décomposition exothermique du peroxyde d'hydrogène 	Manipulation délicate du peroxyde d'hydrogène (décomposition rapide et exothermique)
Activation alcaline	<ul style="list-style-type: none"> - Attaque multi-radicaux (radicaux sulfates et hydroxyles) - Activation possible du persulfate par les dérivés phénoxydes, les alcools, les cétones, les aldéhydes et la matière organique du sol 	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation de quantités relativement importantes de base pour rester à un pH supérieur à 10 (la décomposition du persulfate forme de l'acide sulfurique) - Impact environnemental néfaste de l'alcalinisation

3.2.3.4. Nouvelles formulations / Améliorations récentes du procédé

Tout comme le réactif de Fenton, le persulfate activé à l'aide de Fe^{II} est une technique efficace mais qui peut être limitée par la conversion trop rapide du Fe^{II} ou la neutralisation des radicaux sulfates. C'est pourquoi l'utilisation d'autres formes du fer, telles que le fer à d'autres degrés d'oxydation ou des minéraux de fer, est de plus en plus étudiée.

Les chélatants organiques tels que l'acide citrique (Killian et al. 2007; Zhao et al. 2013) ou l'EDTA (Gryzenia et al. 2009; Nadim et al. 2006; Yan and Lo 2013) sont également utilisés avec le persulfate. En ce qui concerne les chélatants inorganiques, les résultats obtenus avec le système persulfate/péroxyde d'hydrogène/Fe^{III} complexé par le pyrophosphate de sodium (94% de dégradation) sont meilleurs que ceux obtenus avec le système persulfate/péroxyde d'hydrogène (90%) et le persulfate seul (87%) (Venny et al. 2012b).

Une alternative à la chélation est l'utilisation de Fe⁰. En effet, ce dernier est solide et permet une formation et une régénération progressive de Fe^{II} par différentes réactions d'oxydation (Liang and Guo 2010). De plus, les nanoparticules de Fe⁰ sont particulièrement étudiées du fait de leur grande réactivité (Chang and Kang 2009). L'efficacité du persulfate activé par des nanoparticules de Fe⁰ a été comparée à celle du persulfate activé par de l'hydroxyde de sodium ou par le complexe Fe^{II}-EDTA

sur un sol contaminé par des HAP. Il a été montré qu'au bout de 14 jours, la dégradation était quasi totale avec le persulfate activé par le complexe Fe^{II}-EDTA ou les nanoparticules de fer⁰ mais pas avec le persulfate activé en milieu alcalin (Wang *et al.* 2013). De même, une autre étude a comparé l'efficacité du persulfate seul ou activé à l'aide de chaleur et/ou de nanoparticules de fer⁰ sur un sédiment contaminé par des HAP. Les résultats ont montré une meilleure efficacité du persulfate activé par les nanoparticules de fer⁰ à 70 °C (90%), suivi par le persulfate activé par les nanoparticules de fer⁰ sans chauffage (86%) puis par le persulfate activé à 70 °C (80%) et le persulfate seul (39%) (Chen *et al.* 2015). L'utilisation du fer⁰ en tant que technique de dépollution *in situ* reste toutefois encore à optimiser, étant donné que sa surface est rapidement oxydée et qu'il est difficile de contrôler sa mobilité et son comportement dans le sol (O'Carroll *et al.* 2013; Oh and Shin 2014).

Une autre étude s'est intéressée à l'efficacité du persulfate activé selon le degré d'oxydation du fer (Rodriguez *et al.* 2014). Les résultats obtenus ont montré un taux de dégradation identique pour les trois types de fer mais avec une cinétique plus rapide avec le fer^{II} et le fer^{III}, qui sont en solution, par rapport au fer⁰, qui lui est solide.

Une dernière étude a mis en avant une plus grande dégradation des HAP présents dans un sol de cokerie par le persulfate activé par la magnétite (55%) par rapport au persulfate seul ou en présence de fer^{II} (< 10%) (Usman *et al.* 2012a).

Enfin, des recherches sont également menées sur les autres méthodes d'activation du persulfate. Par exemple, un mélange de chaux et de ciment de Portland a été testé sur un sol d'usine à gaz afin de combiner activation alcaline et thermique du persulfate. Les résultats indiquent une légère amélioration de la dégradation des HAP (70%) par rapport à l'activation alcaline classique à la soude (64%) (Cassidy *et al.* 2015). Un autre exemple concerne la méthode de chauffage – par bain-marie ou micro-ondes – du persulfate thermiquement activé et appliqué sur un sol dopé en phénanthrène. Les dégradations obtenues sont similaires et le chauffage par micro-ondes induit une dégradation plus rapide mais également plus consommatrice de persulfate (Peng *et al.* 2015).

3.2.3.5. Mise en œuvre pour le traitement des sols

Le persulfate de sodium est généralement utilisé car sa solubilité est élevée (556 g L⁻¹ à 20 °C). La densité des solutions de concentration massique supérieure à 5 % est supérieure à l'unité, ce qui favorise leur transport vertical et leur distribution dans les sols. En cas d'utilisation d'activateurs, ceux-ci sont injectés alternativement avec le persulfate (Simonnot and Croze 2012). En cas d'activation thermique, de la vapeur d'eau est généralement injectée dans le sol (Tsitonaki *et al.* 2010).

3.2.4. Résumé des points forts et faibles de chaque oxydant

Le Tableau 4 résume les points forts et faibles de chacun des oxydants dans le cas du traitement de sols contaminés par des HAP peu disponibles.

L'estimation du coût de l'oxydation est fondée sur les doses stœchiométriques nécessaires pour minéraliser totalement les HAP et sur le coût des oxydants ainsi que de ceux du fer bivalent et de l'acide citrique dans le cas du réactif de Fenton et du persulfate activé. La demande naturelle en oxydant n'a pas été prise en compte car elle est négligeable dans le cas des sols industriels, où la plupart de la matière organique provient de la pollution même.

Tableau 4 : Avantages et inconvénients des oxydants étudiés

Oxydant	Permanganate	Réactif de Fenton	Persulfate activé
Mécanisme	Transfert d'électrons ($E^\circ=1,67$ V) → Cinétique lente → Mise en œuvre aisée sur le terrain	Mécanisme radicalaire ($E^\circ=2,80$ V) → Cinétique rapide → Mise en œuvre plus complexe	Mécanisme radicalaire ($E^\circ=2,60$ V) → Cinétique rapide → Mise en œuvre plus complexe
Persistance	++	0	+
Dose stœchiométrique	+	++	++
Coût de l'oxydation	NaMnO_4 : ++ KMnO_4 : +	0	+
Impacts sur l'environnement	Diminution de la perméabilité du sol	Acidification des sols	→ Acidification des sols → Forte concentration en sulfates dans les sols
Autres	-	→ Manipulation délicate du peroxyde d'hydrogène → Efficacité plus faible dans les sols carbonatés	→ Moyens multiples d'activation → Efficacité plus faible dans les sols carbonatés

++ : très élevé

+ : élevé

0 : faible

Avantage

Inconvénient

3.3. Amélioration du traitement physico-chimique

Les pollutions présentes dans les sols industriels sont âgées et très peu disponibles (cf. 1.2.2.3). Par conséquent, l'oxydation chimique *in situ*, bien qu'étant une technique agressive, peut tout de même s'avérer insuffisante pour dégrader l'intégralité de la pollution. Il semble alors intéressant de coupler l'ISCO avec d'autres traitements pouvant permettre d'augmenter l'efficacité globale du procédé.

3.3.1. Chauffage modéré du sol

A l'instar de la remédiation par désorption thermique, le préchauffage des sols industriels à température modérée pourrait augmenter la disponibilité des HAP et donc l'efficacité de l'ISCO (Usman *et al.* 2016b). Deux articles ont déjà mis en évidence cette amélioration du traitement, et ce d'autant plus que la température de préchauffage est élevée (Biache *et al.* 2015a; Usman *et al.* 2016a).

L'emploi de températures inférieures à 100 °C est préférable pour des raisons économiques et environnementales : chauffer à de hautes températures est coûteux et modifie les propriétés physicochimiques de la zone traitée, perturbant voire détruisant une partie de la végétation et des micro-organismes (Biache *et al.* 2008; Bonnard *et al.* 2010; Cébron *et al.* 2011; Colombano *et al.* 2010; Norini 2007; Pina *et al.* 2002). Les principales techniques mises en œuvre dans ce cas-là sont l'injection de vapeur ou d'air chaud et le chauffage par résistance électrique en plaçant des électrodes au cœur de la pollution.

3.3.2. Utilisation d'agents solubilisants

En ISCO, hormis l'ozone, les oxydants agissent en phase aqueuse. Les HAP sorbés dans la matrice solide du sol ne sont donc pas attaqués, ce qui justifie l'intérêt d'utiliser des agents solubilisants pour favoriser la désorption et la dissolution des HAP. Nous nous intéresserons ici aux quatre principaux types d'agents (Trellu *et al.* 2016): les surfactants (Liang *et al.* 2017; Mao *et al.* 2015), les co-solvants, les huiles végétales et les cyclodextrines (Mousset *et al.* 2014a).

Avant de décrire ces agents solubilisants, il est important de préciser que ces derniers sont des composés organiques et peuvent donc entrer en compétition avec les HAP pendant l'ISCO. Il faut par conséquent veiller à augmenter la dose d'oxydant afin de conserver un traitement efficace.

3.3.2.1. Les surfactants

Un surfactant, ou tensio-actif, est un composé amphiphile : il présente une partie hydrophile (tête) et une partie hydrophobe (queue). Il a la capacité de s'accumuler entre deux phases fluides et non miscibles, ce qui provoque une baisse de la tension superficielle à l'interface et favorise les transferts de phase des composés présents dans chaque fluide (Boving and Brusseau 2000). A partir d'une certaine concentration, la Concentration Micellaire Critique (CMC), et d'une certaine température, la température de Krafft, les surfactants forment des agrégats généralement sphériques dénommés micelles (Figure 9). Ainsi, en milieux aqueux tels que les solutions du sol, les queues des surfactants sont tournées vers l'intérieur de la micelle tandis que leurs têtes forment l'interface de la micelle avec l'eau, piégeant les composés hydrophobes tels que les HAP à l'intérieur de la micelle et les rendant plus accessibles à un traitement par ISCO (Trellu *et al.* 2016).

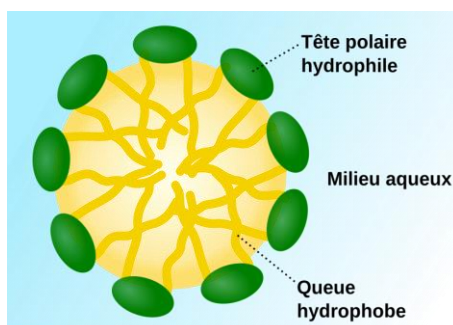


Figure 9 : Micelle directe (en jaune : composé hydrophobe piégé)³

Il existe également un outil, la Balance Hydrophile-Lipophile (HLB), qui permet d'estimer la solubilité dans l'eau d'un surfactant (Griffin 1949). La HLB est un nombre attribué à un surfactant selon la taille et la force des groupements hydrophiles et lipophiles le constituant. Plus les valeurs de HLB, comprises entre 0 et 20, sont élevées et plus la solubilité dans l'eau des surfactants est grande. Par exemple, un surfactant possédant une HLB supérieure à 10 est hydrophile et aura donc plutôt tendance à former des micelles directes. De plus, la HLB est additive, c'est-à-dire qu'il est possible de mélanger plusieurs surfactants afin d'obtenir une valeur de HLB particulière.

Les surfactants peuvent être classés selon la charge de leur partie hydrophile : on parle de surfactant anionique, cationique ou non ionique. De manière générale, ces derniers sont préférés car ils sont plus solubles, plus biodégradables et moins chers que les surfactants chargés (Alcantara *et al.* 2008a; Pazos *et al.* 2010). De plus, la plupart des surfactants sont synthétiques et leur toxicité dépend beaucoup de leur structure moléculaire (Paria 2008). Par exemple, une comparaison de plusieurs surfactants non ioniques indique que le Tween 80 est moins toxique que le Triton X-100, lui-même moins toxique que le Brij 30 (Rosas *et al.* 2011).

Deux types de surfactants reçoivent de plus en plus d'attention de la part de la communauté scientifique : les biosurfactants et les surfactants « Gemini ». Les biosurfactants peuvent être directement produits par les micro-organismes du sol, tels que les bactéries ou les levures, et sont constitués de glycolipides, de lipoprotéines, phospholipides, de composés polymériques, d'acides mycoliques et de lipopolysaccharides. Ils sont moins toxiques, plus biodégradables et plus sélectifs que les surfactants synthétiques, mais également plus difficiles à fabriquer en grande quantité (Jorfi *et al.* 2013; Paria 2008; Zhao *et al.* 2011). Les surfactants « Gemini » sont quant à eux constitués de

³ <https://fr.wikipedia.org/wiki/Micelle>

deux surfactants, identiques ou non, liés entre eux par un court groupe espaceur (Figure 10). Ils sont intéressants puisqu'ils sont plus sélectifs et plus solubles que les surfactants synthétiques, ce qui permettrait donc d'en utiliser de plus faibles quantités pour une efficacité équivalente (Ansari *et al.* 2013; Kabir-ud-Din *et al.* 2009; Panda and Kabir-ud-Din 2013; Paria 2008; Wei *et al.* 2011; Wei *et al.* 2013; Wei *et al.* 2012; Zhao *et al.* 2015).

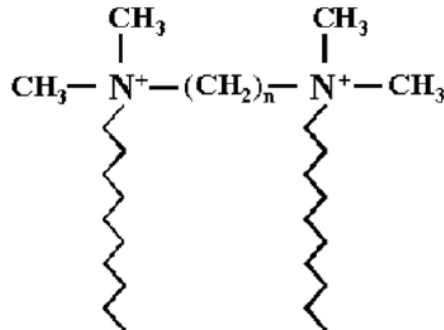


Figure 10 : Exemple de surfactant "Gemini" (Paria 2008)

3.3.2.2. Les co-solvants

L'emploi de co-solvants dissous dans la solution du sol permet de réduire la polarité de cette dernière, augmentant ainsi la solubilité et donc la disponibilité des contaminants organiques (Boving and Brusseau 2000). Il s'agit principalement d'alcools à faible poids moléculaire, tels que le méthanol, l'éthanol ou le butanol, ou d'autres solvants organiques miscibles dans l'eau tels que la *n*-butylamine ou le tétrahydrofurane (THF). Ils sont toutefois de moins en moins utilisés à cause du volume important de co-solvant à appliquer (concentration supérieure à 10% dans la solution de sol), induisant notamment un coût de traitement élevé ainsi qu'une toxicité du milieu traité (Trellu *et al.* 2016).

3.3.2.3. Les huiles végétales et leurs esters méthyliques

Une huile végétale est un corps gras extrait d'une plante oléagineuse comestible ou non. Elle est principalement constituée de triacylglycérols, diacylglycérols, monoacylglycérols et d'acides gras libres (Cunico *et al.* 2013). Elle est de plus en plus utilisée pour le traitement de sols contaminés par des composés hydrophobes tels que les HAP puisqu'elle est moins toxique et plus biodégradable que les surfactants synthétiques et les solvants usuels. Elle a également tendance à favoriser la désorption des HAP lourds, composés généralement récalcitrants avec les techniques de remédiation traditionnelles (Bogan *et al.* 2003; Yap *et al.* 2010).

Lors d'un traitement *in situ* (« soil flushing »), l'huile végétale ne peut pas être extraite du sol pour être réutilisée, ce qui peut s'avérer gênant d'un point de vue environnemental et économique. Cependant, une faible concentration en huile végétale suffirait pour que celle-ci entre en compétition avec les contaminants hydrophobes pour les sites d'adsorption du sol et favorise leur désorption. Dans ce cas-là, il ne serait donc pas nécessaire de la recycler. De plus, une faible concentration implique une faible teneur résiduelle en huile végétale dans le sol, qui peut donc être facilement biodégradée en injectant de l'air et des nutriments (Gong *et al.* 2006; Yap *et al.* 2010). Cependant, plus un sol est lourdement contaminé en HAP et plus il faudra ajouter d'huile végétale (Gong *et al.* 2006; Wu *et al.* 2010).

Les esters méthyliques d'acides gras (« FAME ») tels que l'agrodiesel sont formés par transestérification des huiles végétales avec le méthanol. Leur potentiel est également important puisqu'ils ont une plus faible masse molaire et sont moins visqueux que leur huile végétale mère, ce qui facilite leur transport dans le sol (Mousset *et al.* 2014a).

3.3.2.4. Les cyclodextrines

Les cyclodextrines sont proches des surfactants puisqu'elles sont capables de former des complexes d'inclusion en milieu aqueux, c'est-à-dire qu'elles possèdent des sites de surface hydrophiles et une cavité hydrophobe dans laquelle les composés organiques apolaires peuvent être piégés. Elles sont constituées d'oligosaccharides cycliques et de sous-unités glucopyranose liées en α -(1,4). Trois types de cyclodextrines naturelles sont principalement utilisés dans l'industrie (Figure 11) : les α -cyclodextrines (6 sous-unités glucopyranose), les β -cyclodextrines (7 sous-unités glucopyranose) et les γ -cyclodextrines (8 sous-unités glucopyranose). Les β -cyclodextrines (β -CD) sont les plus utilisées et les moins onéreuses mais leur efficacité est limitée par leur faible solubilité dans l'eau (18,5 g L⁻¹). C'est pourquoi elles peuvent être modifiées afin d'augmenter leur solubilité et donc leur champ d'application. Les dérivés de cyclodextrines les plus employés sont les hydroxypropyle- β -cyclodextrines (HPCD), les méthyl- β -cyclodextrines (MCD) et les carboxyméthyl- β -cyclodextrines (CMCD), qui ont une solubilité comprise entre 100 et 1 000 g L⁻¹ (Mousset *et al.* 2014a).

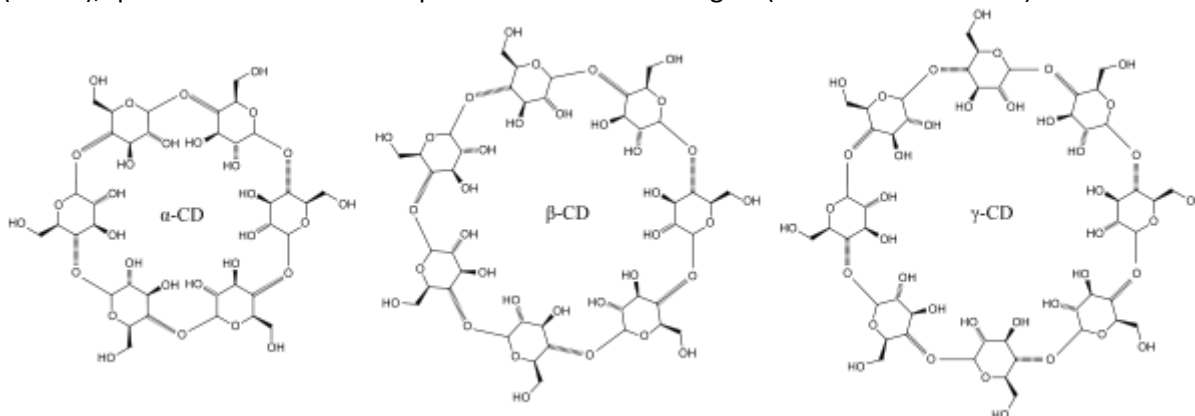


Figure 11 : Cyclodextrines

L'efficacité des cyclodextrines est généralement plus faible que celle des surfactants synthétiques mais elles ont toutefois l'avantage d'être non toxiques et biodégradables.

Le fait que l'efficacité de la solubilisation des contaminants dépende de l'agent solubilisant met au jour la contradiction qui réside en l'utilisation des cyclodextrines pour évaluer la disponibilité de ces contaminants (Barnier 2009; Lemaire 2011). De plus, la disponibilité ne dépend pas seulement du réactif utilisé mais aussi du processus majoritairement engagé (biologique, chimique ou physique). Ainsi, pour évaluer la disponibilité des HAP vis-à-vis d'un traitement par oxydation, il pourrait être plus pertinent d'utiliser directement un oxydant tel que le permanganate, le réactif de Fenton ou le persulfate (Cébron *et al.* 2013).

3.3.2.5. Comparaison des différents types d'agents solubilisants

Il existe de nombreuses études dans lesquelles les essais ont été réalisés sur des échantillons liquides (Ansari *et al.* 2013; Choi *et al.* 2014; Kabir-ud-Din *et al.* 2009; Panda and Kabir-ud-Din 2013; Sales *et al.* 2011; Veignie *et al.* 2009; Wei *et al.* 2011) et des sols artificiellement contaminés par des HAP (Bezza and Nkhalambayausi Chirwa 2015a; Bezza and Nkhalambayausi Chirwa 2015b; Jorfi *et al.* 2013; Khan *et al.* 2011; Lee and Hosomi 2001b; Liang *et al.* 2016; Liao *et al.* 2015; Ni *et al.* 2014; Pardo *et al.* 2016; Piskonen and Itavaara 2004; Ravanipour *et al.* 2015; Seo and Bishop 2007; Swindell and Reid 2006; Vecino *et al.* 2015; Wang *et al.* 2010; Xia *et al.* 2014; Yap *et al.* 2012; Yap *et al.* 2015; Yu *et al.* 2014; Zhao *et al.* 2011; Zhou and Zhu 2008).

L'Annexe 2 réunit uniquement les différentes études traitant de l'utilisation d'agents solubilisants sur des terres dont la contamination est réelle afin de prendre en compte la plus grande complexité de ce type de système (grande variété de polluants, vieillissement de la pollution, composition du sol

etc.). De manière générale, les huiles végétales et leurs esters méthyliques ainsi que les surfactants donnent les meilleurs résultats. Les co-solvants et les cyclodextrines conduisent quant à eux à des résultats plus mitigés.

En se focalisant sur les aspects environnementaux et économiques, les huiles végétales sont plus biodégradables, moins toxiques et moins coûteuses que les surfactants synthétiques (Yap *et al.* 2010). Cependant, les quantités importantes d'huile végétale et de surfactant à appliquer impliquent des problématiques de toxicité des sols traités ainsi que de traitement des effluents liquides (Trellu *et al.* 2016). A notre connaissance, l'efficacité des surfactants « Gemini » n'a pas encore été étudiée sur des sols réellement contaminés par des HAP.

De plus, une hausse de la température entraînant généralement une baisse de la viscosité des huiles végétales ainsi qu'une hausse de la solubilité des surfactants, les couplages huile végétale/chauffage du sol ou surfactant/chauffage du sol pourraient permettre d'obtenir des résultats encore plus satisfaisants.

3.3.3. Electroremédiation

L'électroremédiation peut également être employée afin d'améliorer le traitement par oxydation, notamment dans les sols peu perméables. L'oxydant privilégié est la plupart du temps le réactif de Fenton (« EK-Fenton ») (Ng *et al.* 2014). L'électroremédiation consiste à appliquer un courant électrique direct et de faible intensité dans le sol afin d'augmenter la mobilité des contaminants organiques et hydrophobes (Pazos *et al.* 2010). Son fonctionnement repose sur l'électrolyse de l'eau :

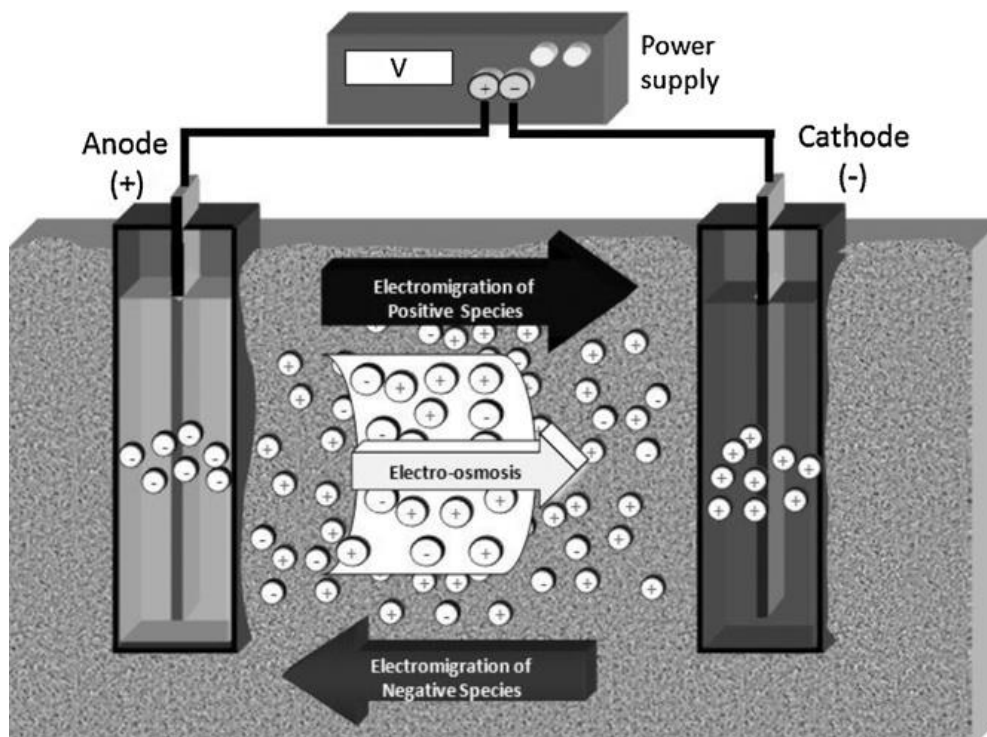
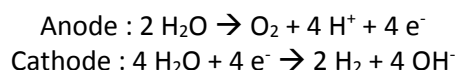


Figure 12 : Principe de l'électroremédiation (Pazos *et al.* 2010)

Des espèces chargées positivement et négativement sont présentes respectivement à l'anode et à la cathode. L'action du champ électrique provoque alors le transport des contaminants dissous dans l'eau par électromigration (mouvement des espèces chargées) et électro-osmose (mouvement du

fluide induit par le mouvement des espèces chargées : les espèces non chargées telles que les HAP sont donc mises en mouvement grâce au flux électro-osmotique et peuvent être collectées et éliminées dans les chambres anodique et cathodique (Figure 12). De plus, l'électroremédiation aurait l'avantage de faciliter à la fois la distribution de l'oxydant et l'activation des radicaux libres (Isosaari *et al.* 2007).

L'efficacité de l'oxydation électrocinétique dépend de plusieurs paramètres :

- du mode d'introduction de l'oxydant : à partir des anodes et du centre de la zone à traiter par exemple (Oonnittan *et al.* 2010) ;
- du dosage de l'oxydant : la dégradation augmente si la concentration en oxydant augmente (Reddy and Karri 2008) ;
- de la tension appliquée : la dégradation augmente si la tension appliquée augmente (Reddy and Karri 2008) ;
- du matériau anodique : silicium recouvert d'un film de diamant dopé au bore (Si/BDD) par exemple (Quiroz *et al.* 2014) ;
- des propriétés physico-chimiques du sol : pouvoir tampon par exemple (Kim *et al.* 2006).

Les études portant sur l'électroremédiation se font généralement sur des sols artificiellement contaminés par des HAP. L'électroremédiation peut alors y être combinée soit à l'ajout d'agent solubilisant afin d'augmenter au préalable la teneur en HAP de la phase aqueuse (Alcantara *et al.* 2009; Gomez *et al.* 2009; Gomez *et al.* 2010), ou à l'oxydation chimique *in situ* pour dégrader les polluants mis en mouvement par le champ électrique (Alcantara *et al.* 2008b; Bocos *et al.* 2015; Kim *et al.* 2005; Park *et al.* 2005; Xu *et al.* 2015). Quelques études traitent de l'électroremédiation sur des contaminations réelles des sols en HAP (Ammami *et al.* 2015; Hahladakis *et al.* 2014; Isosaari *et al.* 2007; Lima *et al.* 2012; Seo *et al.* 2015; Tran *et al.* 2009).

Une de ces études a testé l'électroremédiation suivie de l'oxydation des HAP (420 mg kg^{-1}) à l'aide du persulfate activé (Fe(II)) et du réactif de Fenton sur le sol d'un ancien site de traitement de bois à la créosote (Isosaari *et al.* 2007). L'oxydant est injecté au sein de sol via trois puits d'injection. Le courant délivré est majoritairement direct (53 V m^{-1}) mais inclut une composante alternative ($4,7 \text{ V m}^{-1}$ à une fréquence de 90 Hz) afin de promouvoir les réactions d'oxydoréduction dans le sol. Les électrodes sont en acier inoxydable. Les résultats indiquent une plus grande efficacité de l'oxydation électrocinétique avec le persulfate activé (35% des HAP dégradés à l'anode), suivie de l'oxydation avec le réactif de Fenton seul (30%), de l'oxydation électrocinétique avec le réactif de Fenton (26% à l'anode), l'électroremédiation seule (24%) et enfin l'oxydation avec le persulfate activé seul (12%).

Une autre de ces études a combiné l'électroremédiation avec l'utilisation de surfactant et de peroxyde d'hydrogène sur un sol situé aux alentours d'un chemin de fer et co-contaminé par des hydrocarbures pétroliers ($3\,440 \text{ mg kg}^{-1}$), des HAP (20 mg kg^{-1}) et du zinc (120 mg kg^{-1}) (Seo *et al.* 2015). Le surfactant employé est le dodécylsulfate de sodium (SDS). Il est introduit via les chambres anodique et cathodique, tandis que le peroxyde d'hydrogène est introduit uniquement via la chambre anodique. Le courant délivré est direct (200 V m^{-1}) et les électrodes sont en graphite. Les résultats indiquent une faible dégradation des HAP (18%), ce qui peut être en partie expliqué par la consommation totale du peroxyde d'hydrogène avant que celui-ci ait atteint la moitié du sol. De même, la dégradation des hydrocarbures pétroliers est de 65% à l'anode mais se limite à environ 15% ailleurs.

L'électroremédiation semble toutefois délicate à appliquer *in situ* sur les sols industriels auxquels nous nous intéressons, puisque la présence de déchets issus de la démolition du site (blocs de béton, remblais *etc.*) risque de perturber le passage du courant électrique. C'est pourquoi une alternative serait d'extraire les HAP par lessivage du sol contaminé à l'aide d'agent solubilisant (« soil washing »), puis de traiter l'effluent liquide par EK-Fenton (Mousset *et al.* 2016; Mousset *et al.* 2014a; Mousset *et al.* 2014b; Mousset *et al.* 2014c; Trellu *et al.* 2016).

4. Refonctionnalisation du sol après ISCO

4.1. Impacts de l'ISCO sur le sol traité

La dépollution d'un sol permet d'éliminer des composés chimiques représentant une source importante de toxicité mais altère également ses fonctions primaires (support de végétation et de biodiversité notamment), ce qui rend parfois difficile une quelconque réutilisation du terrain.

La qualité d'un sol peut être évaluée à l'aide de nombreux indicateurs physiques, chimiques et biologiques tels que la porosité totale, le carbone organique total, le pH, la capacité d'échange cationique (CEC), l'activité enzymatique ou encore la biomasse végétale. Or, cette évaluation est encore rarement effectuée, même après des traitements aussi agressifs que l'oxydation chimique *in situ*. En effet, l'ISCO impacte (Laurent 2012) :

- les paramètres physico-chimiques du sol : par exemple l'utilisation du réactif de Fenton ou du persulfate provoque une acidification du milieu pouvant amener des conditions défavorables pour de nombreux organismes vivants (Boularbah *et al.* 2006), et en attaquant également la matière organique les oxydants peuvent induire une déstructuration importante du sol (Abiven *et al.* 2009) ;
- les paramètres biologiques du sol : par exemple l'ISCO peut provoquer une diminution des densités microbiennes pendant parfois plusieurs années après la fin du traitement (Palmroth *et al.* 2006), et les composés radicalaires formés avec le réactif de Fenton ou le persulfate activé peuvent endommager la structure de l'ADN des microorganismes peuplant le milieu (Imlay and Linn 1988) ;
- la fonction de support de végétation du sol : par exemple la précipitation de MnO₂ lors d'un traitement au permanganate peut aboutir à l'instauration de conditions anaérobies défavorables à l'établissement de végétation, et l'acidification du sol lors d'un traitement au réactif de Fenton ou au persulfate peut altérer la croissance des plantes (Rede *et al.* 2016; Sirguy *et al.* 2008).

Les cokeries et usines à gaz étant des usines de grande superficie (généralement entre 30 et 50 ha), la valorisation des friches industrielles résultant de leur destruction comporte par conséquent un intérêt économique non négligeable. En effet, de tels espaces peuvent notamment être réutilisés afin de produire des cultures industrielles (bioénergie), la consommation de terres agricoles à des fins urbanistiques ne cessant de progresser. C'est pourquoi il est intéressant de mettre en œuvre des opérations de finition afin de restaurer les fonctions agronomiques du sol puis permettre l'implantation d'un couvert végétal. Pour cela plusieurs méthodes sont possibles et notamment la reconstruction de sol, la phytoremédiation ou encore la bioremédiation.

4.2. Opérations de finition

4.2.1. Reconstruction du sol

Une fois qu'un sol a été dépollué, ses fonctions primaires peuvent être réhabilitées par le biais du génie pédologique (Séré *et al.* 2017). Ce concept désigne l'ensemble des opérations volontaires de construction de sol en vue d'obtenir un milieu plus fertile pour la végétalisation (Laurent 2012). Il agit donc sur l'élimination de l'éventuelle pollution résiduelle mais surtout sur certains paramètres du sol tels que sa teneur en matière organique (Carter 2002), sa teneur en nutriments, sa capacité de rétention en eau ou encore son pouvoir tampon (Sourkova *et al.* 2005).

L'implantation d'un couvert végétal, ou végétalisation, est favorisée par des actions préalables de différentes natures (Laurent 2012) :

- amendement organique : apport important de compost (Puglisi *et al.* 2007; Tejada *et al.* 2009), de sous-produits papetiers (Fierro *et al.* 1999; Laurent 2012; Séré 2007), de mulchs (Price *et al.* 1998; Rochefort 2000), de fumier (Han *et al.* 2017; Lukic *et al.* 2016; Zhang *et al.*

- 2012) ou de boues de stations d'épuration des eaux usées urbaines (Paraiba *et al.* 2010; Roig *et al.* 2012; Zhang *et al.* 2012) par exemple ;
- amendement minéral : apport important de fertilisants riches en azote, phosphore et/ou potassium (Walker 2002), d'argiles (Meisl *et al.* 2012) ou de chaux (Bade *et al.* 2012; Wong and Fang 2000) par exemple ;
 - engrais : ce sont généralement les mêmes matériaux que ceux utilisés pour l'amendement généralement mais en quantité plus limitée ;
 - travail du sol : traitement par labour, scarification, drainage, irrigation ou désagrégation.

Ensuite, plusieurs recherches ont consisté à implanter de la végétation sur des sols pollués par des HAP et traités par désorption thermique. Une première étude a montré que la densité de la communauté bactérienne augmentait plus longtemps dans les sols thermiquement traités que dans les sols encore pollués et que la structure et la diversité de la communauté bactérienne dépendaient des caractéristiques du sol, différentes après désorption thermique, et des plantes utilisées (Cébron *et al.* 2009). Une deuxième étude a montré que les plantes favorisaient l'abondance et la biodiversité des microorganismes dans les sols encore pollués mais surtout dans ceux thermiquement traités, alors qu'au contraire l'activité enzymatique était plus faible dans les sols thermiquement traités (Cébron *et al.* 2011). Enfin, une troisième a montré que le couplage désorption thermique/couverture végétale favorisait une plus grande abondance microbienne et de la faune du sol et un meilleur développement des plantes par rapport aux sols encore pollués (Ouvrard *et al.* 2011).

4.2.2. Phytoremédiation

En cas de faible pollution ou de pollution résiduelle, l'implantation d'une couverture végétale peut être associée à la phytoremédiation (Gan *et al.* 2009). La phytoremédiation est définie comme l'utilisation des plantes et des microorganismes associés (bactéries, champignons) pour éliminer, transformer ou extraire les polluants organiques ou inorganiques. Le plus souvent elle vise les éléments traces métalliques (ETM) mais les composés organiques sont également de plus en plus traités de cette manière.

Les espèces préconisées lors d'une pollution de la zone insaturée du sol par des HAP sont la luzerne, le ray-grass anglais, le trèfle, le miscanthus, la féтуque, le peuplier et le saule (Lounes-Hadj Sahraoui *et al.* 2012). De plus, les trois phytotechnologies suivantes sont généralement mises en œuvre :

- la phytodégradation, qui consiste à dégrader les polluants organiques complexes dans la plante via son activité métabolique ou en dehors de la plante via la production d'enzymes extraracinaires (Gao *et al.* 2011; Liu *et al.* 2014; Pedron and Petruzzelli 2011; Qiu *et al.* 1997; Teng *et al.* 2011; Xiao *et al.* 2015) ;
- la rhizodégradation, qui consiste à dégrader les polluants organiques complexes grâce à la stimulation de l'activité des microorganismes présents dans l'environnement des racines, la rhizosphère (Corgié *et al.* 2003; Lee *et al.* 2008; Liste and Alexander 2000; Liu *et al.* 2014; Lu *et al.* 2011; Rentz *et al.* 2005; Shi *et al.* 2017) ;
- la phytostabilisation, qui consiste à séquestrer les polluants dans les couches superficielles du sol afin de limiter leur mobilité dans le sol et les eaux de surface et souterraines. En limitant le transfert vertical des eaux, l'érosion et la dispersion mécanique des sols et des contaminants associés sont par conséquent également limitées. Elle est notamment utilisée lorsque la biodisponibilité des polluants est faible (Norini 2007; Ouvrard *et al.* 2014).

Il est possible d'améliorer la phytoremédiation en utilisant les amendements organiques et minéraux cités dans la partie précédente (Parrish *et al.* 2004) mais également en augmentant la biodisponibilité des polluants à l'aide d'autres amendements tels que les surfactants et les acides organiques de faible masse molaire (Agnello *et al.* 2014; Agnello *et al.* 2015).

4.2.3. Bioremédiation

En parallèle à la phytoremédiation, la bioremédiation est très fréquemment mise en œuvre, seule (Gan *et al.* 2009) ou couplée avec d'autres techniques telles que l'ISCO (Sahl and Munakata-Marr 2006). Dans ce cas, les oxydants principalement testés sont le réactif de Fenton (Kulik *et al.* 2006; Lee and Hosomi 2001b; Nam *et al.* 2001; Palmroth *et al.* 2006; Usman *et al.* 2016b; Valderrama *et al.* 2009a; Venny *et al.* 2012c) et plus récemment le persulfate (Cassidy *et al.* 2015; Mora *et al.* 2014).

La bioremédiation consiste à utiliser des microorganismes (bactéries, champignons) pour stimuler les processus biologiques capables de réduire la mobilité ou transformer les polluants en composés moins voire non toxiques. Elle peut s'effectuer en conditions aérobies ou anaérobies et se divise en deux sous-catégories :

- la bioaugmentation, qui consiste en l'inoculation de microorganismes spécifiques aux polluants visés (Acevedo *et al.* 2011; Chen *et al.* 2016b; Li *et al.* 2008; Lors *et al.* 2012; Rockne *et al.* 2000; Sun *et al.* 2014; Tao *et al.* 2007; Teng *et al.* 2011; Yao *et al.* 2015; Zafra *et al.* 2017),
- la biostimulation, qui consiste en la stimulation des populations microbiennes indigènes par apport de nutriments ou ajustement des conditions physico-chimiques du milieu (Bezza and Nkhalambayausi Chirwa 2016; Ravanipour *et al.* 2015; Rentz *et al.* 2008).

Il est également possible d'améliorer la bioremédiation en utilisant notamment des amendements organiques (Zhao *et al.* 2017) ou des agents solubilisants (Chen *et al.* 2016a).

5. De l'échelle du laboratoire à l'échelle du terrain

L'efficacité de la dépollution d'un sol est très dépendante des propriétés physico-chimiques de ce dernier et du degré de pollution mis en jeu. C'est pourquoi il est fondamental de réaliser une étude de faisabilité et de dimensionner l'ISCO avant de pouvoir prétendre mettre en œuvre un traitement performant et optimisé à l'échelle du terrain.

5.1. Caractérisation du site pollué

La caractérisation du site est la première étape de l'étude de faisabilité. Elle vise à acquérir des données sur (ADEME 2009; Simonnot and Croze 2012) :

- la lithologie du site : texture, porosité et répartition des différentes natures de roches (alluvions fins et grossiers, bancs durs de calcaires, de schistes ou de grès par exemple et ayant tendance à se fracturer, failles régionales) ;
- l'hydrogéologie du site : perméabilité, conductivité hydraulique, directions de l'écoulement des eaux souterraines et des écoulements préférentiels afin d'appréhender la migration éventuelle des produits injectés ;
- la géochimie du site : teneur en carbone organique total et/ou dissous, teneur en d'autres éléments selon les besoins (*e.g.* le fer dans le cas de l'utilisation du réactif de Fenton) ;
- la nature des polluants : organiques et/ou minéraux, en mélange ou seuls, caractéristiques physico-chimiques afin de choisir la technique de remédiation la plus appropriée ;
- la quantité de polluants : afin d'estimer la dose d'oxydant à utiliser dans le cas de l'ISCO ;
- la zone polluée : limites de l'extension de la zone en surface et en profondeur, zone non saturée et/ou saturée. Dans le cas d'une pollution liée à des usines, les polluants sont souvent localisés dans les milieux alluvionnaires. Ceux-ci sont constitués de sables, de limons, de graviers et d'argiles, présents en proportions variables et répartis de manière hétérogène selon le mode de formation des alluvions. La connaissance de la proportion et de la répartition (chenaux, lentilles, couches *etc.*) de ces dernières est essentielle pour évaluer la

diffusion des polluants dans le sol et choisir le mode d'injection de l'oxydant dans le cas de l'ISCO.

5.2. L'échelle du laboratoire

Les expérimentations à l'échelle du laboratoire ont comme principal objectif d'évaluer l'efficacité des oxydants sur des échantillons du sol pollué (Simonnot and Croze 2012). Pour cela plusieurs paramètres doivent être déterminés :

- les solutions oxydantes les plus efficaces, c'est-à-dire la meilleure combinaison oxydant/catalyseur ou activateur éventuel/chélatant éventuel. Des critères relatifs à la persistance de l'oxydant et à la toxicité du milieu après traitement doivent être pris en compte ;
- la dose de solution oxydante optimale, c'est-à-dire permettant d'obtenir une dégradation maximale sans toutefois consommer inutilement une trop grande quantité d'oxydant. Le choix des doses à tester peut s'effectuer en fonction i) du ratio stœchiométrique oxydant/polluant (De Souza e Silva *et al.* 2009a; Lemaire 2011), qui correspond à une dose minimale étant donné la quantité importante de matières organiques susceptibles de consommer l'oxydant, et ii) de la demande naturelle en oxydant du sol, s'il est possible de la déterminer. En effet, il existe des sites sur lesquels aucune parcelle saine n'est disponible ;
- d'autres paramètres d'oxydation, tels que par exemple l'injection séquentielle d'oxydant dans le sol afin de limiter les réactions parasites ;
- l'ajout d'opération(s) de prétraitement et/ou finition, en prenant en compte des critères relatifs à la facilité de mise en œuvre, à la sécurité et à la toxicité.

Deux types d'expériences sont réalisables en laboratoire : les expériences en réacteur fermé et agité (batch) et les expériences en réacteur ouvert (colonne). Celles en batch sont destinées à évaluer l'efficacité et la cinétique de la dégradation et éventuellement à suivre d'autres paramètres tels que le pH ou la mobilisation des métaux (ITRC 2005). Elles peuvent être complétées par des expériences en colonne qui permettent de se rapprocher des conditions d'écoulement réelles. Ces dernières sont toutefois délicates et longues à mettre en œuvre et requièrent un grand nombre d'analyses. De plus, chaque expérience doit de préférence être effectuée en triplicat afin de pouvoir calculer une moyenne et un écart-type (Simonnot and Croze 2012).

Les expériences en laboratoire ont également d'autres limites (Tableau 5) qui rendent complexe la transposition des résultats obtenus à l'échelle du terrain.

Tableau 5 : Différences entre les échelles du laboratoire et du terrain
(ITRC 2005; Simonnot and Croze 2012)

	Laboratoire	Terrain
Composition du sol	Homogène	Hétérogène
Répartition de la pollution	Homogène	Hétérogène
Contact oxydant/polluant	Favorisé	Difficile (chemins préférentiels)
Nature géométrique de l'écoulement	Batch : 2D Colonne : 1D	3D
Effets de bords	Existents et augmentent si le volume de sol utilisé diminue	Absents

Malgré ces différences, les deux échelles en question sont indispensables et complémentaires l'une de l'autre :

- l'échelle du laboratoire vise à déterminer la ou les méthodes permettant de répondre scientifiquement à une problématique,
- l'échelle du terrain vise à rendre possible la mise en œuvre de cette ou ces méthodes d'un point de vue technique, opérationnel.

5.3. L'échelle du pilote

Le pilote s'effectue sur une petite zone d'un site pollué afin de fournir des informations supplémentaires et plus techniques qui seront utiles au traitement à l'échelle du terrain. Cette parcelle doit être la plus représentative possible des conditions du site et doit pouvoir être suivie pendant toute la durée du pilote, généralement comprise entre un et trois mois : des puits de contrôle doivent notamment être installés dans le sens de l'écoulement des eaux souterraines afin de repérer une éventuelle migration des polluants (Lemaire 2011).

Dans le cas de pollution de la zone non saturée du sol, l'intérêt du pilote se situe principalement au niveau de l'optimisation du contact entre le polluant et la solution oxydante : en effet, les oxydants étant souvent liquides et le sol peu humide, le transport horizontal est limité (Simonnot and Croze 2012). Par conséquent, le rayon d'influence ainsi que le débit, la pression et la température d'injection de la solution oxydante sont déterminés lors de ces essais (ITRC 2005). Le nombre d'injections, la dose et la concentration d'oxydant peuvent également être réajustés.

5.4. L'échelle du terrain

A partir de la caractérisation du site pollué et des résultats des essais laboratoire et pilote, le traitement à grande échelle peut être mis en œuvre. Deux problématiques principales apparaissent alors.

5.4.1. Méthodes d'injection de l'oxydant dans le sol

La première problématique est la méthode d'injection de la solution oxydante dans la zone non saturée du sol. En effet, hormis l'ozone les oxydants employés ne sont efficaces qu'en phase liquide. Leur rayon d'action en zone non saturée est donc faible (environ 30 cm), la seule force intervenant dans ces conditions étant la capillarité.

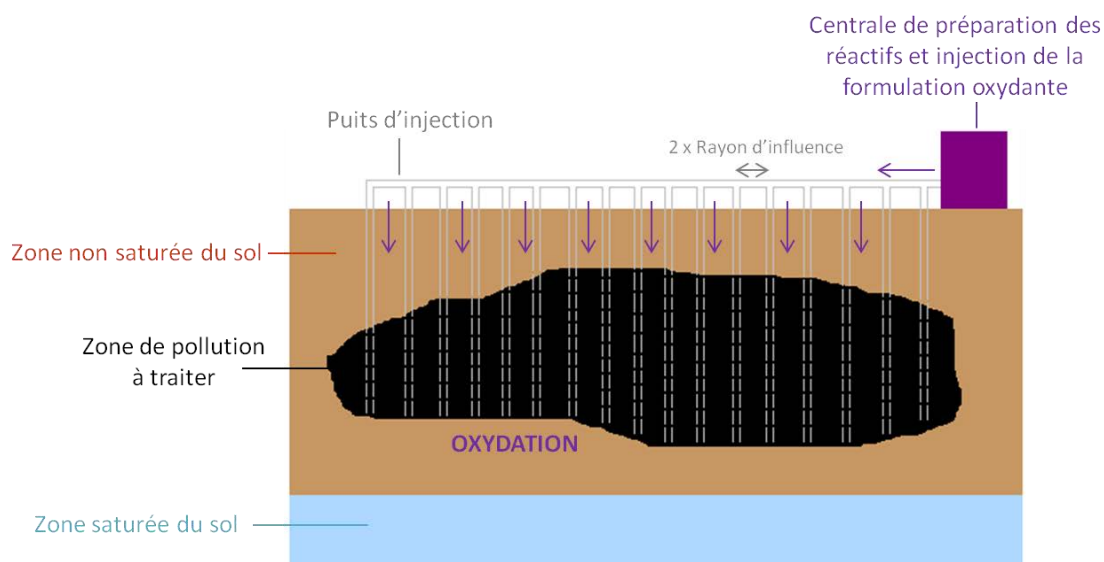


Figure 13 : Schéma de principe d'un réseau de puits d'injection dans la zone non saturée du sol

L'une des méthodes les plus utilisées à l'heure actuelle est le réseau de puits d'injection (Siegrist *et al.* 2011), qui consiste à injecter la solution oxydante directement au sein de la zone polluée via des puits (Figure 13 et Figure 14). Ses avantages sont son faible coût et sa facilité de mise en œuvre. Cependant, elle est plutôt adaptée à la zone saturée, puisqu'en zone non saturée un nombre conséquent de puits doit être installé afin de compenser le faible rayon d'action de la solution oxydante.

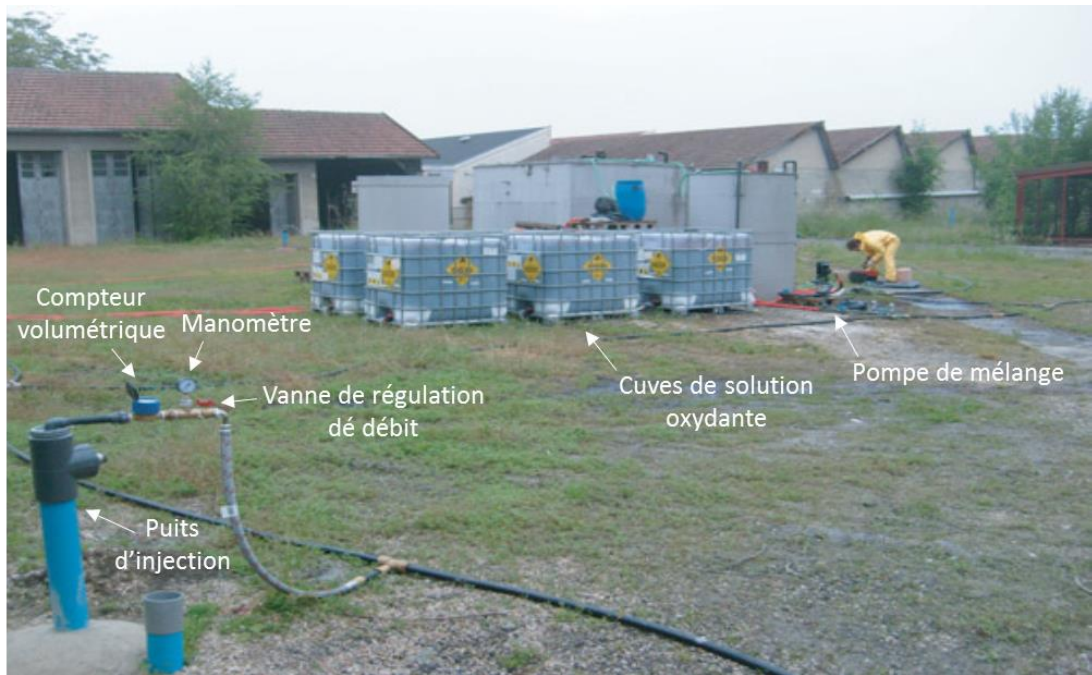


Figure 14 : Configuration d'un puits d'injection (à partir de (Simonnot and Croze 2012))

La deuxième méthode est particulièrement adaptée à la zone non saturée du sol : il s'agit du malaxage, ou « soil mixing ». Cette technique consiste à mélanger le sol avec la formulation oxydante (Figure 15) par des moyens mécaniques (Figure 16) afin d'homogénéiser le sol et d'améliorer sensiblement le contact oxydant/polluant. Le malaxage a l'avantage d'être efficace même pour des sols peu perméables et peu homogènes (Colombano *et al.* 2010) mais est également plus coûteux et déstructure plus le sol que le réseau de puits d'injection.

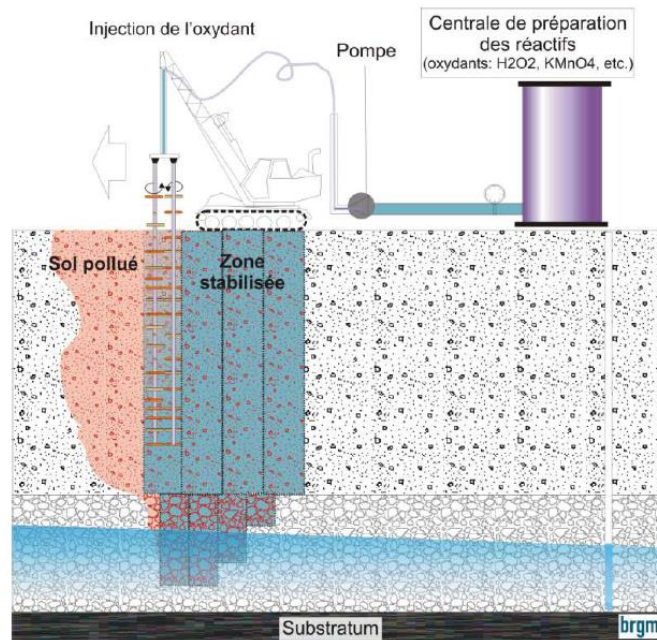


Figure 15 : Schéma de principe du « soil mixing » (Colombano *et al.* 2010)



Figure 16 : Exemples de « soil mixing »

Enfin, une troisième méthode pouvant elle aussi s'appliquer à la zone non saturée du sol est la fracturation hydraulique, ou « soil hydraulic fracturing ». Cette technique consiste à injecter par le biais de puits un fluide sous pression (e.g. l'air) dans le sol jusqu'à ce que ce dernier se fracture (Figure 17), favorisant alors le transport dans la formulation oxydante au sein de la pollution.

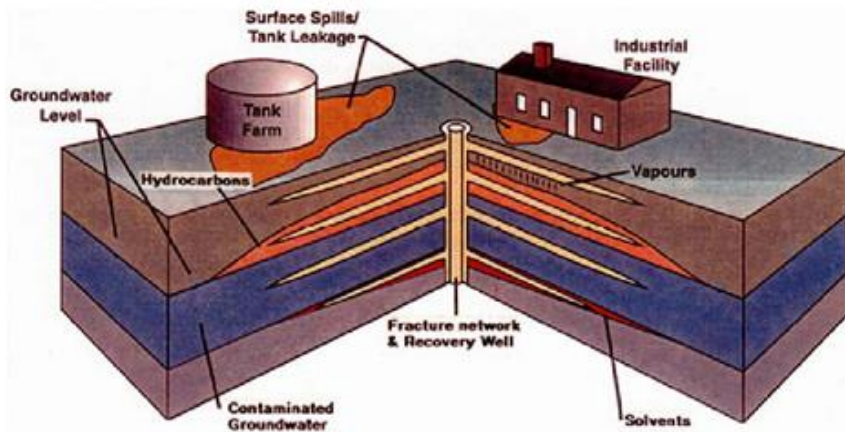


Figure 17 : Fracturation hydraulique ⁴

⁴ http://www.noesisitalia.it/11/FRAC-RITE_1en.pdf (consulté le 27/04/2017)

La fracturation hydraulique a donc l'avantage d'augmenter le rayon d'influence de l'oxydant même dans des sols peu perméables. Cependant, elle a également les inconvénients d'être plus coûteuse que le réseau de puits d'injection et surtout de former des chemins préférentiels vers des milieux non impactés par la pollution (Siegrist *et al.* 2011). La caractérisation géologique du site est donc une fois de plus essentielle avant de mettre en œuvre une telle technique, plus efficace si l'on parvient à prédire la localisation des fractures.

5.4.2. Durée du traitement

La deuxième problématique concerne la durée du traitement. En effet, bien que l'injection de l'oxydant dans le sol soit rapide, le temps nécessaire pour traiter l'ensemble de la pollution peut être plus long. En effet, la dégradation des polluants se situant dans la solution du sol entraîne un déséquilibre chimique entre les différentes phases du sol et le retour à l'équilibre, par désorption des polluants par exemple, est loin d'être instantané. Il est donc courant que plusieurs campagnes d'injection soient mises en œuvre sur plusieurs mois afin d'atteindre les objectifs de dépollution fixés (Simonnot and Croze 2012).

6. Conclusions

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à la zone insaturée des sols industriels polluée par des goudrons de houille, c'est-à-dire des mélanges liquides voire solides et denses de plus d'une centaine de contaminants organiques et dans une moindre mesure inorganiques. Les composés aromatiques polycycliques (CAP), famille de polluants comprenant les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les CAP polaires, sont les composés majoritaires des goudrons de houille. A cette diversité importante de polluants s'ajoute une difficulté supplémentaire liée à l'ancienneté de la pollution : en effet, une pollution ancienne est fortement séquestrée au sein des constituants organiques et minéraux du sol et est donc très peu disponible.

Des techniques de remédiation relativement agressives sont donc nécessaires pour de tels sols. L'une de ces techniques est l'oxydation chimique *in situ* (ISCO). Le dimensionnement d'un traitement par ISCO est complexe car :

- il existe beaucoup de solutions oxydantes différentes (oxydant et catalyseur, activateur et chélatant éventuels) applicables à des doses et concentrations variables ;
- plusieurs opérations de prétraitement ou finition sont envisageables en complément de l'ISCO. Les opérations de prétraitement ont l'avantage d'augmenter la disponibilité de la pollution avant oxydation, tandis que les opérations de finition permettent de refonctionnaliser le sol ou éliminer l'éventuelle pollution résiduelle après oxydation.

Le choix du procédé optimal dépend d'un certain nombre d'autres paramètres liés aux caractéristiques du site à dépolluer, notamment le type de pollution (composition, concentration, âge) et les propriétés physico-chimiques et géologiques du sol.

Avant chaque dépollution de site, il est donc indispensable d'effectuer une étude de faisabilité qui consiste à caractériser le sol et effectuer des expérimentations à l'échelle du laboratoire puis éventuellement à celle du pilote, le tout afin de déterminer les conditions d'oxydation les plus performantes. C'est l'objectif de cette thèse, dont la démarche générale est résumée dans la Figure 18. L'originalité de l'approche provient du fait d'utiliser l'ISCO dans la zone non saturée de sols dont la pollution est complexe et ancienne, le tout en respectant des critères environnementaux et économiques permettant son exploitation à l'échelle nationale.

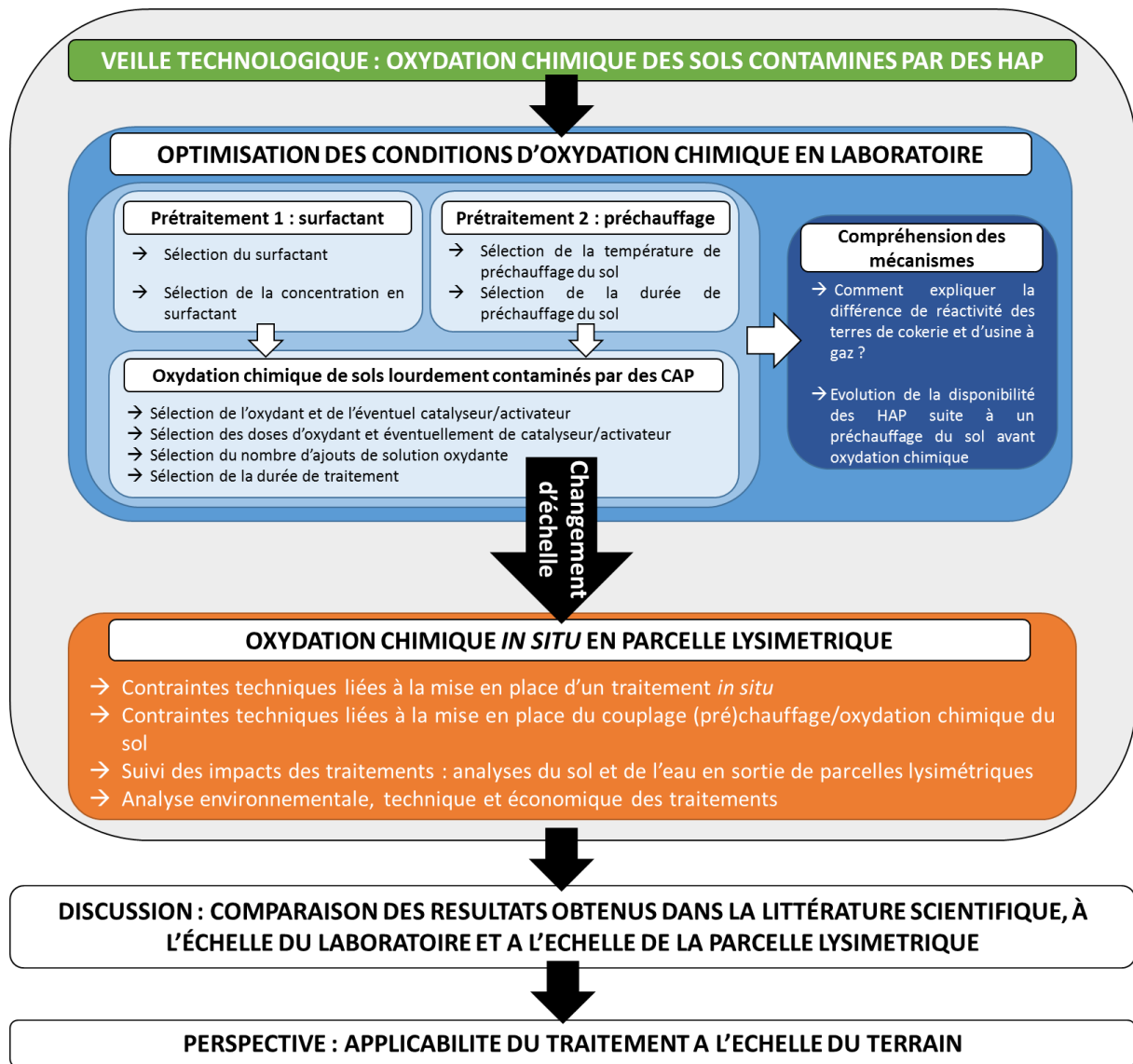


Figure 18 : Schéma global présentant la logique suivie au cours de la thèse

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes de travail et des échantillons de sols utilisés tout au long de la thèse. Lorsqu'un protocole spécifique à une expérience a été mis en place, il est décrit dans le chapitre concerné.

2. Matériels

2.1. Produits chimiques

Le nom, la pureté et la marque de ces produits chimiques utilisés sont décrits dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Produits chimiques utilisés

Type	Désignation	Pureté	Marque
Oxydant	Permanganate de potassium, solide	99+%	Acros Organics
	Peroxyde d'hydrogène, liquide	35% _m	Acros Organics
	Persulfate de sodium, solide	95+%	Fisher Chemical
Catalyseur/activateur	Sulfate de fer ^{II} heptahydraté, solide	99+%	Sigma-Aldrich
	Sulfate de fer ^{III} pentahydraté, solide	97%	Acros Organics
Chélatant	Citrate de sodium dihydraté, solide	99,5-100,5%	Fisher Chemical
	Pyrophosphate de sodium décahydraté, solide	99-103%	Acros Organics
Surfactant	DF-500 – Part A, liquide	Pur	Advanced Decon Technologies
	Envirosurf, liquide	Pur	Environium
	Tween® 80, liquide	Pur	Sigma-Aldrich
Solvant	Acétone	HPLC grade	VWR
	Chloroforme	HPLC grade	VWR
	Dichlorométhane	HPLC grade	Biosolve Chemicals
	Hexane	HPLC grade	Carlo Erba Reagent S.A.S
	Méthanol	HPLC grade	Carlo Erba Reagent S.A.S
Acide	Acide chlorhydrique	37+%	Sigma-Aldrich
	Acide phosphorique	85+%	Sigma-Aldrich
	Acide sulfurique	95-97%	Sigma-Aldrich
Autres composés minéraux	Cuivre, solide	99%	Acros Organics
	Sulfate de sodium, solide	99+%	Sigma-Aldrich

2.2. Echantillons de sols et de goudrons de houille

Les sols et goudrons de houille étudiés sont tous issus de l'industrie française du charbon en activité au cours des 19^{ème} et 20^{ème} siècles. Les sols proviennent des sites de l'ancienne cokerie de Moyeuve-Grande (Grand Est) et de l'ancienne usine à gaz d'Arles (Provence-Alpes-Côte d'Azur). Alors que le

goudron issu de la cokerie provient du même site que le sol correspondant (Moyeuivre-Grande), le goudron issu de l'usine à gaz provient d'un site différent (Pontoise, Île-de-France).

2.2.1. Sol et goudron de houille de cokerie

Soixante kilogrammes de terres et un kilogramme de goudron de houille provenant des anciennes installations de traitement des sous-produits de la cokerie de Moyeuivre-Grande (Grand Est, France) ont été prélevés en juillet 2014 (Figure 19). La cokerie a fonctionné de 1912 à 1977 et a regroupé jusqu'à deux cents fours à coke au plus haut de son activité (Artelia 2013).



Figure 19 : Sol (à gauche) et goudron de houille (à droite) de l'ancienne cokerie de Moyeuivre-Grande

Une fois prélevées, les terres ont été pré-séchées à l'air (3%), tamisées à 2 mm et stockées à l'obscurité à 4 °C (chambre froide). Un échantillon quarté de 2 kg a également été broyé à 500 µm, lyophilisé et stocké à l'obscurité à 4 °C jusqu'à utilisation.

2.2.2. Sol d'usine à gaz

Dix kilogrammes de terres provenant de l'ancienne usine à gaz d'Arles (Provence-Alpes-Côte d'Azur, France) ont été prélevés en juillet 2014. L'usine à gaz a fonctionné de 1846 à 1935 et comportait notamment deux gazomètres de 800 m³ et deux autres gazomètres de volumes inconnus (ICF 2005).

Une fois prélevées, les terres ont été manuellement homogénéisées et stockées dans l'obscurité à 4 °C. Un échantillon de 2 kg a également été lyophilisé, tamisé à 2 mm, broyé à 500 µm et stocké à l'obscurité à 4 °C jusqu'à utilisation.

2.2.3. Goudron de houille d'usine à gaz

Cinq kilogrammes de goudron à houille de l'ancienne usine à gaz de Pontoise (Île-de-France, France) ont été prélevés en mai 2015 (Figure 20). L'usine à gaz a fonctionné de 1868 à 1944 et comportait notamment quatre gazomètres de 400, 800, 1000 et 4000 m³⁵.

⁵ http://basol.developpement-durable.gouv.fr/fiche.php?page=1&index_sp=95.0027 (consultée le 14/06/2016)



Figure 20 : Goudron de houille de l'ancienne usine à gaz de Pontoise

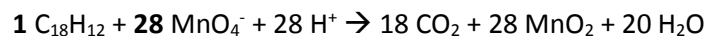
3. Méthodes

3.1. Doses d'oxydant : la demande stœchiométrique en oxydant (DSO)

Le choix des doses d'oxydant à appliquer est une problématique fondamentale dans le contexte de la remédiation par oxydation chimique *in situ*. Afin de prendre en compte la nature de l'oxydant utilisé et la composition et concentration de la pollution, la demande stœchiométrique en oxydant (DSO) a été utilisée (De Souza e Silva *et al.* 2009a; De Souza e Silva *et al.* 2009b; Lemaire 2011; Ranc *et al.* 2016). La DSO est définie comme la quantité de matière d'oxydant « x » théoriquement nécessaire pour oxyder une quantité molaire « y » de contaminant(s) organique(s) en dioxyde de carbone. Elle peut donc être calculée à partir de la concentration de n'importe quel contaminant organique, notamment les 16 HAP US EPA, d'autres CAP ou encore la Matière Organique Extractible (MOE), c'est-à-dire la fraction du sol extractible à l'aide de solvants organiques. Finalement, la DSO doit plutôt être vue comme une référence ou une unité de mesure et non comme la dose réelle à appliquer étant donné que d'autres paramètres, tels que les propriétés du sol à traiter (*e.g.* phases minérales, granulométrie), entrent également en jeu.

3.1.1. Détermination de la demande stœchiométrique en oxydant des CAP

Les étapes de calculs de la DSO des CAP sont résumées dans la Figure 21.a. La première étape consiste à calculer les Ratios Molaires Stœchiométriques (RMS) entre un oxydant et chacun des CAP considérés. Le RMS est la quantité d'oxydant théoriquement nécessaire pour oxyder une mole de CAP en dioxyde de carbone. Par exemple, la réaction d'oxydation du chrysène ($C_{18}H_{12}$) avec l'ion permanganate (MnO_4^-) est :



Le RMS permanganate/chrysène est ici égal à $28/1 = 28$. De manière générale, les RMS sont facilement calculables à partir de l'équation (15) suivante (Simonnot and Croze 2012) :

$$RMS = \frac{N_H + 2 N_{Be} + 3 N_B + 4 N_C - 3 N_N - 2 N_O - N_F}{N_e} \quad (15)$$

Avec :

- RMS : ratio molaire stœchiométrique oxydant/polluant ;

- N_H : nombre d'atomes d'hydrogène ou de métaux alcalins (Groupe IA de la Classification Périodique) dans le polluant ;
- N_{Be} : nombre d'atomes de béryllium ou de métaux alcalino-terreux (Groupe IIA) dans le polluant ;
- N_C : nombre d'atomes de carbone ou de cristallogènes (Groupe IVA) dans le polluant ;
- N_N : nombre d'atomes d'azote ou de pnictogènes (Groupe VA) dans le polluant ;
- N_O : nombre d'atomes d'oxygène ou de chalcogènes (Groupe VIA) dans le polluant ;
- N_F : nombre d'atomes de fluor ou d'halogènes (Groupe VIIA) dans le polluant ;
- N_e : nombre d'électrons gagnés par l'oxydant (selon sa demi-équation d'oxydo-réduction).

Les mécanismes radicalaires du réactif de Fenton et du persulfate activé étant encore peu connus, le calcul des RMS pour ces oxydants est effectué en prenant en compte les mécanismes d'oxydo-réduction par échange d'électrons du peroxyde d'hydrogène (2 électrons) et du persulfate (2 électrons), respectivement. Leur RMS est donc identique.

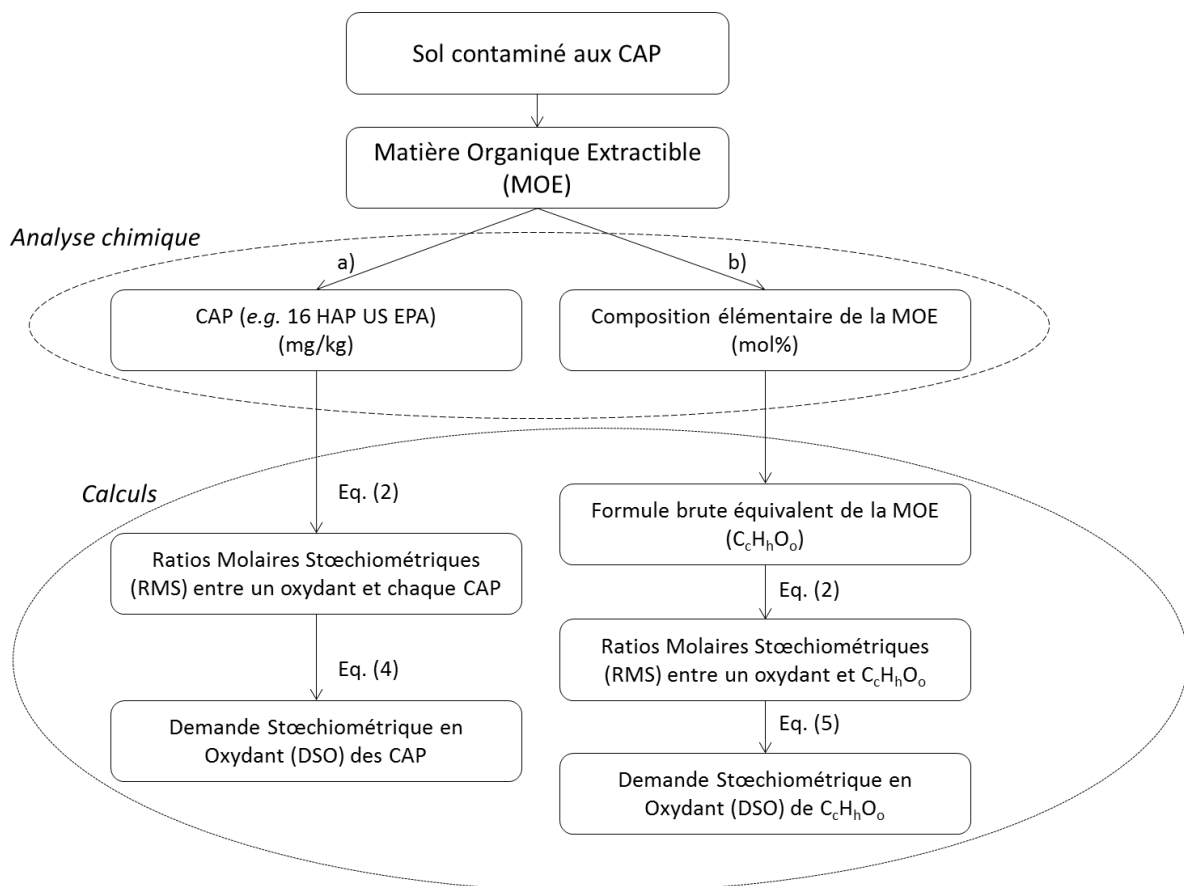


Figure 21 : Etapes de détermination de la demande stœchiométrique en oxydant

Pour un CAP, la DSO est calculée en multipliant le RMS par la quantité de matière de CAP présente dans la masse de sol à traiter (équation 16) :

$$DSO_i = RMS_i \times \frac{m \times C_i \times 10^{-6}}{M_i} \quad (16)$$

Avec :

- DSO_i : demande stœchiométrique en oxydant du CAP_i [mol] ;
- RMS_i : ratio molaire stœchiométrique oxydant/CAP_i [mol/mol] ;
- m : masse de sol à traiter [g] ;
- C_i : concentration massique du CAP_i dans le sol à traiter [mg/kg] ;

- M_i : masse molaire du CAP_i [g/mol].

En généralisant l'équation (16) à un nombre n de CAP, la DSO finalement obtenue est la somme des DSO de chaque CAP considéré (équation 17) :

$$DSO_{CAP} = \sum_{i=1}^n DSO_i = m \times 10^{-6} \times \sum_{i=1}^n \frac{RMS_i \times C_i}{M_i} \quad (17)$$

3.1.2. Détermination de la demande stœchiométrique en oxydant de la MOE

La MOE est plus représentative du niveau de pollution réel que les CAP analysés (en général les 16 HAP US EPA) car ceux-ci ne constituent qu'une petite fraction de l'ensemble des polluants présents dans les sols industriels.

Les étapes de calculs de la DSO pour la MOE sont résumées dans la Figure 21.b. Pour pouvoir utiliser le RMS (équation 15), il est nécessaire d'utiliser une formule brute équivalente de la MOE. C'est pourquoi la composition élémentaire de ce dernier doit être connue. Le carbone, l'hydrogène et l'oxygène sont les éléments majoritaires des extraits organiques (Benhabib *et al.* 2010; EPRI 1993; Lee *et al.* 1992) donc la formule brute équivalente est de la forme « $C_cH_hO_o$ », les indices c , h et o correspondant aux pourcentages molaires de carbone, hydrogène et oxygène, respectivement. La DSO peut alors être calculée en utilisant l'équation (18) ci-dessous :

$$DSO_{MOE} = RMS \times n_{C_cH_hO_o} = RMS \times \frac{m \times MOE \times 10^{-3} \times (w_C + w_H + w_O)}{M_C \times c + M_H \times h + M_O \times o} \quad (18)$$

Avec :

- DSO_{MOE} : demande stœchiométrique en oxydant de la MOE [mol] ;
- RMS : ratio molaire stœchiométrique oxydant/ $C_cH_hO_o$ (formule brute équivalente de la MOE) [mol/mol] ;
- m : masse de sol à traiter [g] ;
- MOE : teneur en matière organique extractible du sol à traiter [mg/g] ;
- w_C , w_H and w_O : fraction massique de carbone, hydrogène and oxygène, respectivement, dans la MOE [g/g] ;
- M_C , M_H and M_O : masse molaire de carbone, hydrogène et oxygène, respectivement [g/mol] ;
- c , h and o : nombre d'atomes de carbone, hydrogène et oxygène, respectivement, dans $C_cH_hO_o$ (formule brute équivalente de la MOE).

3.2. La méthodologie des Plans d'Expériences (DOE)

Afin de vérifier la reproductibilité des mesures, les expériences sont généralement effectuées en réplicat, ce qui peut fortement alourdir la charge expérimentale. Un moyen de limiter le nombre d'expériences tout en effectuant une étude complète du système est d'appliquer la méthodologie des Plans d'Expériences (« Design of Experiments », ou DOE) (Box *et al.* 2005; Montgomery 2009). Le principe des DOE est de tester les valeurs des facteurs étudiés se situant aux extrémités (niveaux « -1 » et « 1 ») et au centre (niveau « 0 ») du domaine expérimental préalablement fixé. Une étude de variance (ANOVA) permet alors de déterminer les facteurs les plus significatifs et les valeurs des facteurs permettant d'obtenir une réponse optimale. De plus, si le modèle mathématique déterminé suite à l'étude statistique n'est pas significatif, alors il est possible de rajouter des points expérimentaux à d'autres valeurs du domaine expérimental (niveaux « $-\alpha$ » et « α »).

Dans le cas des expériences d'oxydation chimique (De Souza e Silva *et al.* 2009a; De Souza e Silva *et al.* 2009b; Rivas *et al.* 2009; Valderrama *et al.* 2009b; Venny *et al.* 2012c; Watts *et al.* 2002) :

- les facteurs testés peuvent être par exemple la dose d'oxydant, la dose de catalyseur, la durée d'oxydation, la température *etc.*,
- les réponses mesurées sont la plupart du temps les taux de dégradation des HAP ciblés.

3.3. Analyse des sols

3.3.1. Déshydratation des sols par lyophilisation

Afin de sécher les échantillons tout en limitant au maximum la volatilisation et l'oxydation des composés organiques les plus légers, la lyophilisation est préférée au séchage à l'air.



Figure 22 : Lyophilisateur

Pour cela, les échantillons sont dans un premier temps recouverts de papier aluminium afin d'éviter toute dégradation photochimique et congelés à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Une fois congelés, ils sont placés dans un lyophilisateur Christ Alpha 1-4 (Figure 22) dans lequel la pression est réduite à $0,140\text{ mbar}$ tout en maintenant la température inférieure à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin que la glace contenue dans les échantillons se vaporise par sublimation (Figure 23, segment AB). Un condenseur réglé à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ permet alors de piéger et retransformer la vapeur précédemment formée en glace (Figure 23, segment BC). Une fois sec, Les échantillons sont remis à pression et température ambiantes.

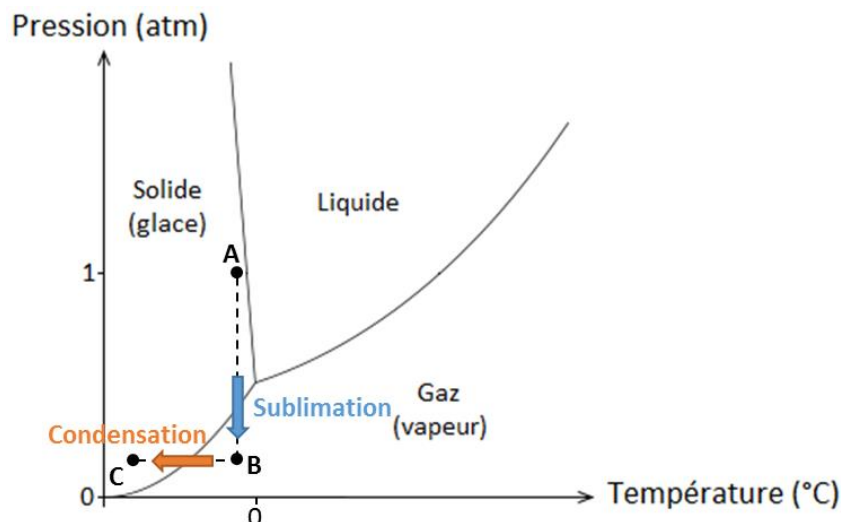


Figure 23 : Principe de la lyophilisation

3.3.2. Extraction de la matière organique soluble

Le niveau de pollution d'un sol est évalué à partir de la teneur en Matière Organique Extractible (MOE) à l'aide de solvants organiques. On s'intéresse également à la composition de la MOE et notamment à sa teneur en CAP. L'étape d'extraction de la MOE est donc fondamentale pour l'évaluation de l'efficacité du traitement.

3.3.2.1. *Avant extraction*

→ Préparation de sulfate de sodium anhydre :

Le sulfate de sodium anhydre permet d'éliminer les éventuelles dernières traces d'eau présentes dans l'extrait organique du sol. Il est conservé dans une étuve à 130 °C jusqu'à utilisation afin qu'il conserve l'intégralité de sa capacité déshydratante.

→ Préparation de cuivre activé :

Le cuivre activé permet d'éliminer le soufre élémentaire présent dans l'extrait organique qui pourrait perturber les analyses chromatographiques ultérieures (cf. II.2.3.3).

L'activation du cuivre s'effectue par mise en contact de cuivre solide avec de l'acide chlorhydrique. Le cuivre est ensuite rincé à l'eau distillée jusqu'à ce que celle-ci soit revenue à pH neutre. Le cuivre activé est finalement rincé à l'éthanol et au dichlorométhane puis stocké dans le dichlorométhane à -18 °C jusqu'à utilisation.

3.3.2.2. *Extraction*

Deux méthodes d'extractions ont été utilisées : l'extraction manuelle et automatisée (ASE).

→ Extraction manuelle :

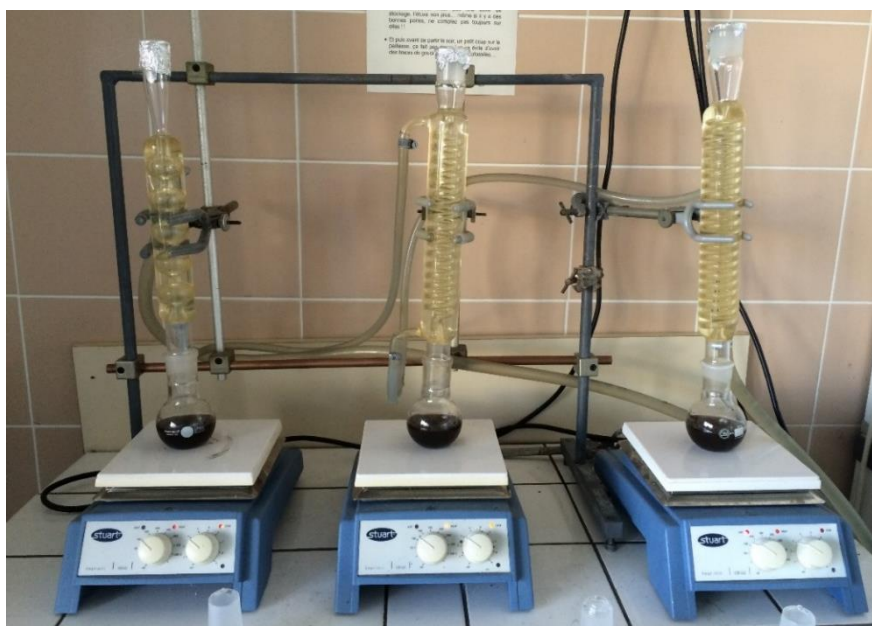


Figure 24 : Extractions manuelles

Lors d'une extraction manuelle, une masse précédemment pesée de sol (généralement 2 g) et 50 mL de chloroforme sont introduits dans un ballon de 250 mL préalablement rincé au chloroforme. Le

ballon est ensuite agité et chauffé à reflux à la température d'ébullition du chloroforme (62 °C) pendant 45 min (Figure 24).

La phase liquide (*i.e.* l'extrait organique) est ensuite filtrée à l'aide d'un filtre plissé contenant 2 g de sulfate de sodium et 2 g de cuivre activé. Le volume de l'extrait organique filtré est alors réduit à approximativement 5 mL à l'aide d'un évaporateur rotatif puis réajusté généralement à 20 mL dans une fiole jaugée. Il est finalement stocké dans l'obscurité à 4 °C jusqu'à analyse.

→ Extraction ASE :

L'extraction automatisée est effectuée à l'aide d'un extracteur Dionex ASE 350 (Figure 25). L'ASE permet d'augmenter le rendement d'extraction tout en diminuant la durée et la quantité de solvant utilisé grâce à l'application de plus hautes pression (100 bar) et température (130 °C).

Dans un premier temps, dans la cellule d'extraction sont positionnés un filtre, 2 g de sulfate de sodium, 2 g de cuivre activé et un second filtre. La cellule est ensuite rincée avec un mélange dichlorométhane/méthanol (50/50 v/v) pendant une durée statique de 2 min. L'échantillon de sol (généralement 2 g) est alors introduit dans la cellule et extrait à deux reprises au dichlorométhane pendant une durée statique de 5 min.

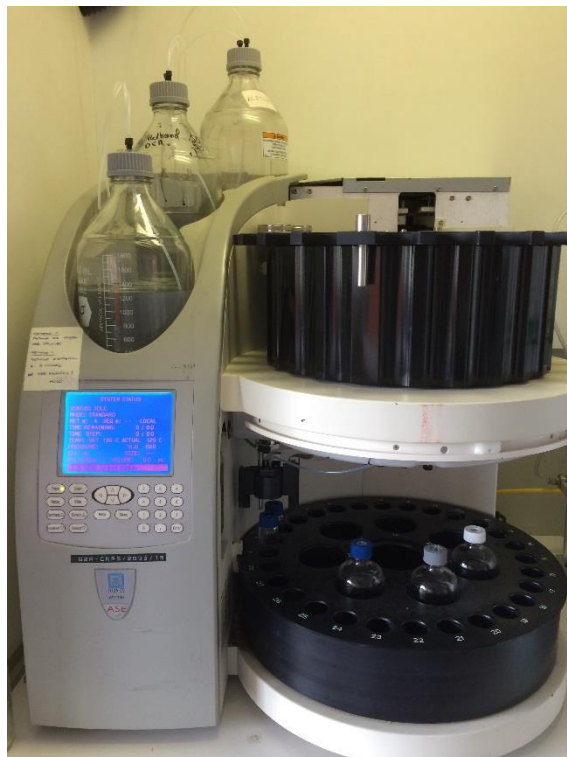


Figure 25 : Extracteur ASE

Le volume de l'extrait organique est alors réduit à approximativement 5 mL à l'aide d'un TurboVap® Zymark puis réajusté généralement à 20 mL dans une fiole jaugée. Il est finalement stocké dans l'obscurité à 4 °C jusqu'à analyse.

3.3.2.3. Mesure de la teneur en MOE d'un sol

La teneur en MOE est déterminée en prélevant 3 mL de l'extrait organique précédemment obtenu, en évaporant progressivement le solvant sous N₂ puis en pesant l'extrait sec obtenu. La teneur en MOE du sol est alors calculée selon l'équation (19) suivante :

$$MOE = \frac{10^3 \times m_{\text{extrait sec}} \times V_{\text{extrait organique}}}{m_{\text{sol}} \times V_{\text{extrait sec}}} \quad (19)$$

Avec :

- MOE : teneur en matière organique extractible du sol étudié [mg/g] ;
- m_{extrait sec} : masse de l'extrait sec [g] ;
- V_{extrait organique} : volume total d'extrait organique [mL] ;
- m_{sol} : masse de sol extraite [g] ;
- V_{extrait sec} : volume d'extrait organique prélevé pour la mesure de l'extrait sec [mL].

3.3.3. Quantification des CAP par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS)

3.3.3.1. Principe de la GC-MS

La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation des différents composés présents dans l'échantillon selon leur volatilité et leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne capillaire utilisée.

La phase mobile est un gaz inerte, appelé gaz vecteur. L'échantillon est introduit dans le circuit gazeux par vaporisation dans une chambre d'injection. La vapeur formée circule dans la colonne et les composés à séparer sont plus ou moins adsorbés sur la phase stationnaire en fonction de leur taille et de leur polarité. La colonne est lentement chauffée, ce qui provoque la désorption progressive des composés qui parviennent donc en fin de colonne à différents temps de rétention. Un pic chromatographique, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de composé présent dans l'échantillon, est finalement obtenu pour chaque composé séparé. L'ensemble de ces pics est réuni dans un chromatogramme.

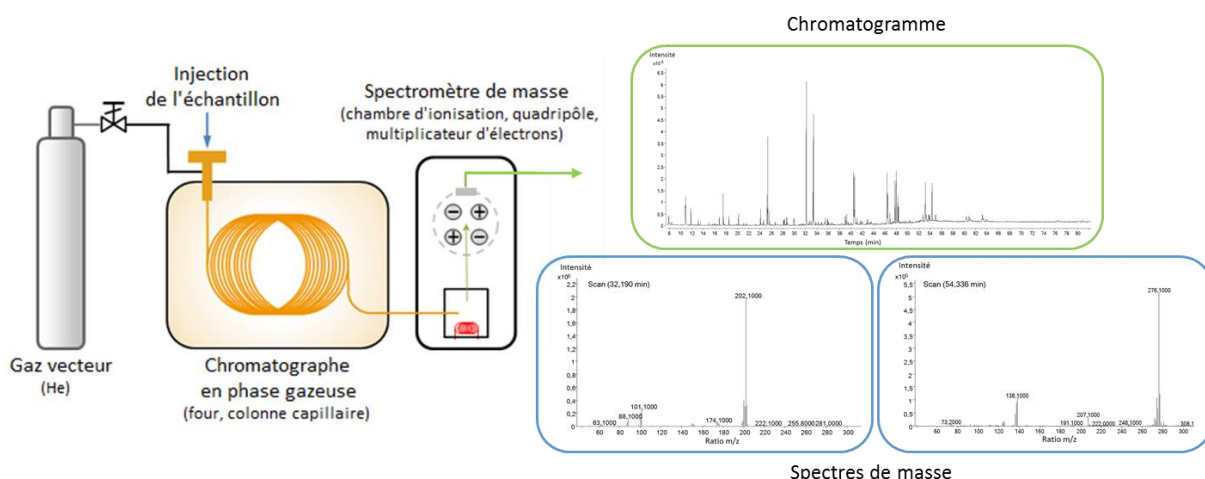


Figure 26 : Principe de la GC-MS

Le chromatographe est relié à un spectromètre de masse par une ligne de transfert chauffée pour éviter d'éventuelles condensations des composés.

Le spectromètre de masse est constitué d'une chambre d'ionisation dans laquelle des filaments génèrent un faisceau d'électrons (70 eV). Ce faisceau bombarde les composés sortant de la colonne, provoquant alors leur ionisation ou leur fragmentation et ionisation. Les ions sont focalisés et accélérés. Ils passent ensuite dans l'analyseur du spectromètre de masse qui est un quadripôle formé de quatre barreaux sous tension. En y entrant, les ions ont un cheminement parallèle aux barreaux et une vitesse constante. Ils sont alors soumis à des oscillations complexes et perpendiculaires à leur trajet puis sélectionnés en fonction de leur rapport masse sur valence (m/z). Pour chaque fragment ionique, il existe une oscillation stable qui permet au fragment de passer au travers du quadripôle et d'être détecté par le multiplicateur d'électrons. Toutes les fréquences d'oscillation vont ainsi être balayées afin que tous les fragments présents atteignent le détecteur. Leur répartition est finalement obtenue dans un spectre de masse caractéristique d'un composé donné, permettant par conséquent son identification (Figure 26).

3.3.3.2. Quantification des CAP

La quantification des 16 HAP US EPA et de 11 CAP-O est effectuée par étalonnage interne. Vingt microlitres d'un mélange standard de CAP deutérés à $12 \mu\text{g mL}^{-1}$ (naphtalène-d8, acénaphthène-d10, phénanthrène-d10, pyrène-d10, chrysène-d12, pérylène-d12 et 9H-fluorénone-d8) sont ajoutés à 40 μL d'extrait organique et 40 μL de dichlorométhane avant d'être injectés en GC-MS. Pour chaque composé quantifié, une calibration a préalablement été réalisée grâce à l'injection de 7 solutions de calibration de concentrations différentes (0, 0,3, 0,6, 1,2, 3, 6 et 9,6 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Les courbes de calibration obtenues sont quadratiques dans la gamme étudiée et les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,99. La calibration est vérifiée tous les six échantillons avec un point de contrôle à 3 $\mu\text{g mL}^{-1}$. La limite de quantification est de 7,5 mg kg^{-1} , excepté pour le cyclopenta[def]phénanthrone, la benzo[a]fluorénone et la benzo[cd]pyrènone pour lesquels elle est de 15 mg kg^{-1} . Des blancs (injection de dichlorométhane pur) sont également régulièrement injectés afin de contrôler l'absence de contamination externe.

3.3.3.3. Matériel et protocole d'analyse

Le matériel utilisé se trouve sur la plateforme Géochimie Organique du laboratoire GeoRessources (Vandœuvre-lès-Nancy, Grand Est, France) (Figure 27). Il consiste en un chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890 muni d'une colonne DB 5-MS (60 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 μm épaisseur du film) et couplé à un spectromètre de masse Agilent 5973 fonctionnant en mode full scan (de m/z 50 à m/z 550). Un microlitre d'échantillon est injecté à 300 °C en mode splitless. La température du four du chromatographe est programmée pour passer de 70 °C à 130 °C à une vitesse de 15 °C min^{-1} (2 min), de 130 °C à 315 °C à une vitesse de 4 °C min^{-1} (30 min), puis pour rester à 315 °C pendant 25 min. Le gaz vecteur est l'hélium circulant à un débit constant de 1,6 mL min^{-1} .



Figure 27 : Couplage Chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse (GC-MS)

3.4. Analyse des eaux

3.4.1. Mesures physico-chimiques

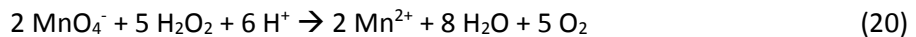
Les mesures du pH et du potentiel d'oxydo-réduction des suspensions de sol ont été effectuées à l'aide d'un appareil de mesure combiné Hanna instruments® HI 255. Le pH est mesuré avec une électrode de verre calibrée avec trois solutions tampons de pH 4, 7 et 10. Le potentiel d'oxydo-réduction est mesuré à l'aide d'une électrode Ag/AgCl/KCl 3,5M calibrée à l'aide d'une solution standard de potentiel d'oxydo-réduction 250 mV à 25°C par rapport au couple de référence Ag/AgCl.

3.4.2. Dosage des oxydants résiduels

Le dosage des oxydants résiduels dans les suspensions de sol permet d'avoir une information quant à la justesse des doses d'oxydant appliquées.

3.4.2.1. *Dosage des ions permanganate*

Le permanganate résiduel a été quantifié par dosage colorimétrique indirect à l'aide de peroxyde d'hydrogène selon la réaction (20) ci-dessous (Lemaire 2011).



Un volume connu de la solution à titrer ($V_{\text{titrée}}$) est introduit dans un bécher de 250 mL, placé sur un agitateur magnétique, contenant 100 mL d'eau distillée et 1 mL d'acide sulfurique. Un volume suffisant de peroxyde d'hydrogène ($V_{\text{H}_2\text{O}_2}$) de concentration connue ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) est ensuite ajouté afin que la solution devienne limpide. Le peroxyde d'hydrogène en excès est finalement dosé avec une solution de permanganate de potassium de concentration connue ($[\text{KMnO}_4]_{\text{titrante}}$). Le volume équivalent ($V_{\text{éq}}$) est atteint lorsqu'une coloration rose persiste dans le bécher. La concentration résiduelle en ions permanganate ($[\text{MnO}_4^-]_{\text{titrée}}$) est déterminée avec l'équation (21) ci-dessous.

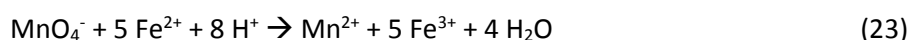
$$[\text{MnO}_4^-]_{\text{titrée}} = \frac{\frac{2}{5} V_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] - [\text{KMnO}_4]_{\text{titrante}} V_{\text{éq}}}{V_{\text{titrée}}} \quad (21)$$

3.4.2.2. *Dosage des ions persulfate*

Le persulfate résiduel a été quantifié par dosage colorimétrique indirect à l'aide de sulfate de fer^{II} heptahydraté (Lemaire 2011). Un volume connu de la solution à titrer ($V_{\text{titrée}}$) est introduit dans un bécher de 250 mL, placé sur un agitateur magnétique, contenant 100 mL d'eau distillée, 500 µL d'acide sulfurique et 500 µL d'acide phosphorique. Une masse suffisante de sulfate de fer^{II} heptahydraté ($m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$) de masse molaire connue ($M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 278 \text{ g mol}^{-1}$) est ensuite ajoutée afin que la solution devienne verdâtre (réaction 22).



Le sulfate de fer^{II} heptahydraté en excès est finalement dosé avec une solution de permanganate de potassium de concentration connue ($[\text{KMnO}_4]_{\text{titrante}}$). Le volume équivalent ($V_{\text{éq}}$) est atteint lorsqu'une coloration rose persiste dans le bécher (réaction 23).



La concentration résiduelle en ions persulfate ($[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{\text{titrée}}$) est déterminée avec l'équation (24) ci-après.

$$[S_2O_8^{2-}]_{\text{titrée}} = \frac{\frac{m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}}{M_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}} - 5[KMnO_4]_{\text{titrante}} V_{\text{éq}}}{2 V_{\text{titrée}}} \quad (24)$$

3.4.3. Analyse des anions par chromatographie ionique

La chromatographie ionique est un type de chromatographie en phase liquide visant à analyser les espèces ioniques présentes dans les eaux. Nous nous intéressons ici aux anions (*e.g.* sulfates, chlorures, nitrates, nitrites). La colonne chromatographique est une résine échangeuse de cations permettant une fixation sélective des anions à séparer. La circulation d'un éluant entraîne la libération progressive de ces derniers en fonction de leur taille, charge ou degré d'hydratation. Ils sont finalement détectés, identifiés et quantifiés par conductimétrie en sortie de colonne.

3.4.4. Analyse de la matière organique présente dans les eaux

De manière similaire aux sols, le niveau de pollution des eaux est évalué à partir de la composition et la concentration de la matière organique présente dans ces dernières. Différentes techniques d'analyses peuvent donc être utilisées pour l'identifier et la quantifier. Plus spécifiquement, une problématique majeure dans le cas d'un traitement par ISCO est la formation potentielle de sous-produits oxygénés de dégradation des HAP, tels que les CAP-O : ceux-ci étant plus polaires et mobiles que les HAP parents, ils se retrouvent en concentration plus importante dans les eaux. Leur suivi est donc crucial pour évaluer l'efficacité globale du traitement.

3.4.4.1. *Spectrophotométrie UV-visible*

Les doubles liaisons présentes dans les composés aromatiques présentent des bandes d'absorption caractéristiques suite à leur exposition à un faisceau lumineux. Dans le cas des HAP, leur domaine d'absorption s'étend de 200 à 460 nm. Plus un HAP comporte de cycles aromatiques et plus il absorbe à des longueurs d'onde importantes. De plus, leur absorption vers 250 – 260 nm étant particulièrement intense, le pic d'absorption à 254 nm est ciblé afin d'obtenir une estimation globale de la teneur en HAP de l'eau analysée (Crone 2001).

Les mesures ont été effectuées sur les eaux filtrées (filtre en fibre de verre 0,7 µm, GFF, Whatman) à l'aide d'un spectrophotomètre Thermo Scientific Helios γ sur une plage de longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. Une cuve de 3,5 mL en quartz n'absorbant pas dans ce domaine a été utilisée et le chemin optique est de 1 cm.

3.4.4.2. *Analyse du carbone organique dissous (COD)*

Le COD permet de quantifier la matière organique dissoute mobilisée dans les eaux. Il est mesuré sur les eaux filtrées (filtre en fibre de verre 0,7 µm, GFF, Whatman) à l'aide d'un COTmètre Shimadzu TOC-VCSH selon la méthode « Carbone Organique Non Purgeable » (NPOC). Pour ce faire, le carbone inorganique est préalablement éliminé par acidification avec de l'acide chlorhydrique. L'échantillon d'eau acidifiée est ensuite dégazé afin d'éliminer le dioxyde de carbone formé et d'entraîner les composés organiques les plus volatils. Le carbone organique non volatil subit alors une oxydation par combustion catalytique au platine en présence d'air à 680 °C. Le dioxyde de carbone produit est finalement analysé par un détecteur infrarouge, ce qui permet de déterminer la quantité de carbone organique total.

3.4.4.3. Analyse des CAP

La détermination de la teneur et de la concentration en CAP d'un échantillon d'eau est fondée sur l'extraction sur phase solide (SPE) des CAP puis sur l'analyse GC-MS des extraits organiques obtenus (MOE).

→ Extraction de la matière organique soluble :

La SPE est une technique d'extraction fondée sur la purification et la concentration sur une résine adsorbante des composés organiques ciblés présents dans un échantillon d'eau. Le protocole d'extraction mis en œuvre a été optimisé lors des travaux de thèse de Marine Boulangé et est détaillé dans son manuscrit (Boulangé 2017). Pour résumer, plusieurs étapes sont nécessaires afin de passer d'un liquide aqueux à un liquide organique analysable en GC-MS (Figure 28) :

- pré-séchage, conditionnement et activation de la résine adsorbante contenue dans une cartouche Oasis HLB (200 mg, 6 mL, Waters). Plusieurs éluions sont successivement réalisées : 2 éluions avec 6 mL d'un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle (80/20 v/v), 2 éluions avec 6 mL de méthanol et 2 éluions avec 6 mL d'eau ultra-pure ;
- adsorption des composés ciblés et élimination de la matrice initiale par percolation d'un volume connu (entre 0,5 et 1 L) d'échantillon filtré (filtre en fibre de verre 0,7 μm , GFF, Whatman) au travers de la résine. Afin de prendre en compte d'éventuelles pertes de composés lors de l'extraction, 100 μL d'une solution d'étalons internes d'extraction (6 CAP deutérés : fluorène-d10, anthracène-d10, fluoranthène-d10, benzo(ghi)pérylène-d12, dibenzofuran-d8 et anthraquinone-d8) à une concentration de 24 $\mu\text{g mL}^{-1}$ sont préalablement ajoutés dans chaque échantillon d'eau. Après homogénéisation, l'eau passe au travers des cartouches par dépression à un débit de 10 mL min^{-1} ;
- séchage de la résine pour un transfert de phase aqueuse à organique ;
- récupération des composés ciblés par éluion au travers de la résine de 12 mL du mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle (80/20 v/v) ;
- préparation et conditionnement de l'extrait organique contenant les composés ciblés pour analyse en GC-MS. Pour cela, les 12 mL précédents sont concentrés par évaporation à sec du solvant sous un léger flux d'azote et reprise de l'extrait sec dans 1 mL de dichlorométhane.

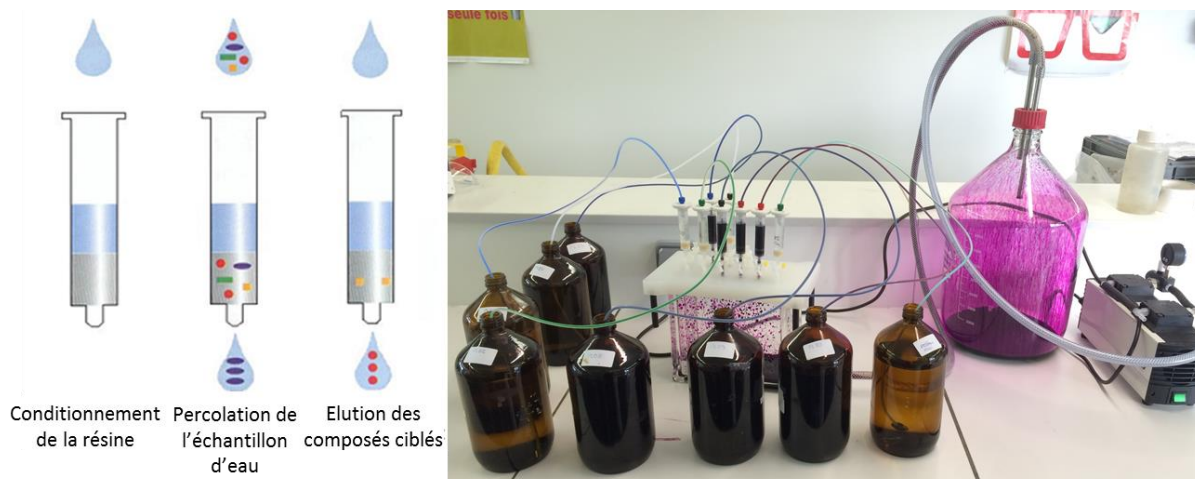


Figure 28 : Principe de l'extraction sur phase solide (SPE) et dispositif SPE utilisé en laboratoire. D'après (Boulangé 2017).

→ Analyse GC-MS :

Le protocole analytique mis en œuvre pour les eaux est très similaire à celui des sols (cf. II.2.3.3). La quantification des 16 HAP US EPA et de 16 CAP-O est effectuée par étalonnage interne. Vingt

microlitres d'un mélange standard de CAP deutérés à $12 \mu\text{g mL}^{-1}$ (naphtalène-d8, acénaphthène-d10, phénanthrène-d10, pyrène-d10, chrysène-d12, pérylène-d12 et 9H-fluorénone-d8) sont ajoutés à $80 \mu\text{L}$ d'extrait organique avant d'être injectés en GC-MS. Pour chaque composé quantifié, deux calibrations ont préalablement été réalisées grâce à l'injection de 7 solutions de calibration de concentrations différentes :

- gamme basse : 0, 0,024, 0,048, 0,060, 0,120, 0,180 et $0,300 \mu\text{g mL}^{-1}$;
- gamme haute : 0, 0,3, 0,6, 1,2, 3,0, 6,0 et $9,6 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Les courbes de calibration obtenues sont quadratiques dans la gamme étudiée et les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,99. La calibration est vérifiée tous les dix échantillons avec deux points de contrôle à 0,060 et $3,0 \mu\text{g mL}^{-1}$. Des blancs (injection de dichlorométhane pur) sont également régulièrement injectés afin de contrôler l'absence de contamination externe.

Le matériel utilisé se trouve sur la plateforme Géochimie Organique du laboratoire GeoRessources. Il consiste en un chromatographe en phase gazeuse Agilent 7820A muni d'une colonne DB 5-MS ($60 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm d.i.} \times 0,25 \mu\text{m}$ épaisseur du film) et couplé à un spectromètre de masse Agilent 5975 fonctionnant en modes « Single Ion Monitoring » (SIM) et full scan (de m/z 50 à m/z 550) alternés afin d'augmenter la sensibilité de la détection et donc les limites de quantification des CAP analysés. Un microlitre d'échantillon est injecté à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ en mode splitless. La température du four du chromatographe est programmée pour passer de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ à $130 \text{ }^\circ\text{C}$ à une vitesse de $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (2 min), de $130 \text{ }^\circ\text{C}$ à $315 \text{ }^\circ\text{C}$ à une vitesse de $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (pendant 30 min), puis pour rester à $315 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 25 min. Le gaz vecteur est l'hélium circulant à un débit constant de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$.

3.5. Caractérisation des terres

3.5.1. Caractérisation physico-chimique

3.5.1.1. *Granulométrie*

La granulométrie a été déterminée par le Laboratoire d'Analyse des Sols d'Arras (Hauts-De-France, France) sans décarbonatation des sols (NF X 31-107).

3.5.1.2. *pH (eau)*

Le pH des sols a été déterminé par le Laboratoire d'Analyse des Sols d'Arras avec un ratio sol/eau de 1/5 (v/v) (NF ISO 10390).

3.5.1.3. *Surfaces spécifiques*

Les surfaces spécifiques des sols ont été mesurées sur le site Charmois du Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC) (Vandœuvre-Lès-Nancy, Grand Est, France). La détermination de la surface spécifique d'un échantillon repose sur la mesure de la quantité de gaz adsorbée à la surface de celui-ci. Pour ce faire, la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (théorie BET) relative à une adsorption multicouche a été appliquée. Le gaz généralement utilisé est le diazote (N_2) à sa température normale de liquéfaction (77 K). L'échantillon est placé dans une ampoule en verre sous vide. Après une phase préliminaire de dégazage – à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ici – permettant de nettoyer la surface de l'échantillon, l'introduction progressive de N_2 permet de tracer l'isotherme d'adsorption à 77 K de ce dernier sur l'échantillon (Figure 29).

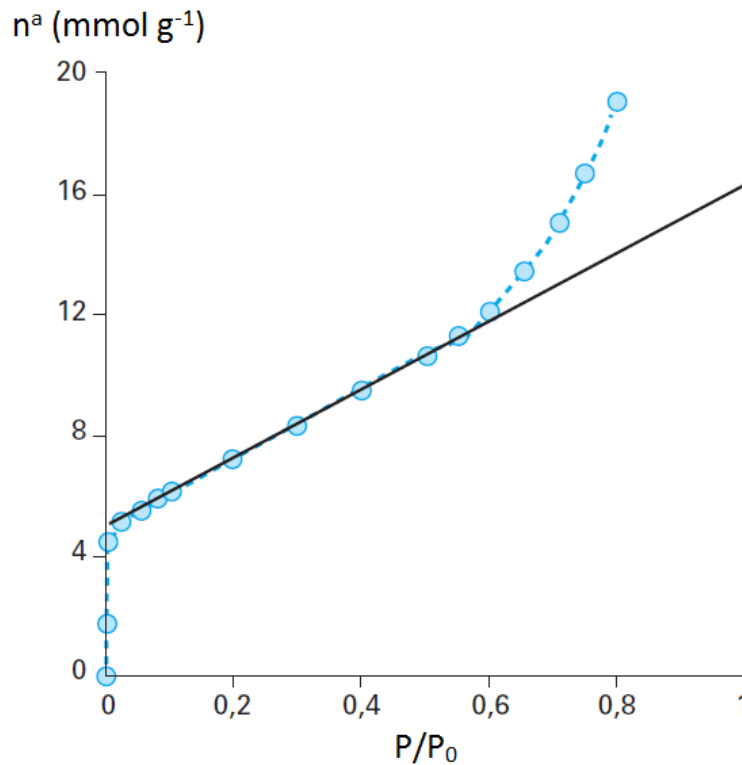


Figure 29 : Exemple d'isotherme d'adsorption de N₂ à 77 K (à partir de (Rouquerol et al. 2003))

En déterminant l'ordonnée à l'origine et la pente de la partie linéaire de l'isotherme, l'équation transformée BET (25) – valable tant que les pressions relatives d'équilibre (P/P_0) ne dépassent pas 0,35 – permet de calculer la quantité de gaz adsorbée sur la couche monomoléculaire, ou monocouche.

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n^a(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \frac{P}{P_0} \quad (25)$$

Avec :

- P : pression vapeur de N₂ [Pa] ;
- P₀ : pression de vapeur saturant de N₂ [Pa] ;
- n^a : quantité de N₂ adsorbée à la pression relative d'équilibre P/P₀ [mol] ;
- n^a_m : quantité de N₂ nécessaire pour recouvrir la surface de l'échantillon d'une monocouche [mol] ;
- C : constante liée à l'énergie d'adsorption de la monocouche, à l'énergie de liquéfaction de N₂, à la température de l'adsorption et à la constante universelle des gaz parfaits [-].

La surface spécifique est alors calculée à l'aide de l'équation (26) ci-dessous.

$$s = \frac{n_m^a}{m} N_a \sigma_m \quad (26)$$

Avec :

- s : surface spécifique de l'échantillon [m² g⁻¹] ;
- m : masse de l'échantillon [g] ;
- N_a : constante d'Avogadro [= 6,02.10²³ mol⁻¹] ;
- σ_m : surface occupée par une molécule adsorbée à la surface d'un solide recouvert d'une couche monomoléculaire [= 1,62.10⁻¹⁹ m²].

3.5.2. Matrice minérale

3.5.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon provoquée par une augmentation progressive de la température de l'échantillon sous atmosphère inerte. Les différentes phases constituant un sol se dégradent à des températures différentes. Ainsi, les pertes de masse successives mesurées lors de l'augmentation de température permettent d'identifier et de quantifier les phases minérales majoritaires constituant l'échantillon.

L'appareil utilisé préalablement calibré nécessite entre 20 et 30 mg d'échantillon de sol pour l'analyse. Le gaz utilisé est le diazote (N_2). La gamme de températures appliquée s'étend de 25 à 1100 °C et l'augmentation de la température s'effectue à 10 °C min⁻¹.

3.5.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

L'identification des phases minérales cristallines des sols a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX). Le principe de cette méthode est de bombarder un échantillon avec des rayons X et de regarder l'intensité et l'orientation dans l'espace des rayons X diffusés. Si les rayons X diffusés interfèrent entre eux de manière constructive (loi de Bragg, équation 27), alors le phénomène de diffraction apparaît et les rayons X sont détectés.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (27)$$

Avec :

- d : distance interréticulaire [m] ;
- θ : demi- angle de déviation [rad] ;
- n : ordre de diffraction [-] ;
- λ : longueur d'onde des rayons X [m].

Les intensités des rayons X diffractés en fonction des angles de déviation sont alors tracées dans un diffractogramme. Chaque phase minérale cristalline pure possède une signature caractéristique, ce qui permet leur identification. Pour un échantillon possédant plusieurs phases, les différentes signatures sont superposées dans le diffractogramme obtenu.

3.5.2.3. Teneur en carbonate de calcium ($CaCO_3$)

La teneur en $CaCO_3$ des sols a été déterminée par le Laboratoire d'Analyse des Sols d'Arras en mesurant le volume de dioxyde de carbone dégagé après acidification du sol à l'acide chlorhydrique en milieu fermé (NF ISO 10 693).

3.5.2.4. Teneurs en fer et éléments-trace métalliques (ETM) totaux

Les teneurs en fer et ETM (Cr, Cu, Ni, Zn, Co, Pb, Cd, Tl, Mo) totaux des sols ont été déterminées par le Laboratoire d'Analyse des Sols d'Arras. Après mise en solution des sols par les acides fluorhydrique et perchlorique (NF X 31-147), les éléments sont dosés par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES ; NF ISO 22036) ou par spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS ; 17294-2) lorsque la sensibilité est insuffisante (Pb, Cd, Tl, Mo).

3.5.3. Matières organiques

3.5.3.1. *Carbone Organique Total (COT)*

Le COT des sols a été déterminé par combustion sèche à 1000 °C (NF ISO 10694) par le Laboratoire d'Analyse des Sols d'Arras.

3.5.3.2. *Analyse élémentaire CHNS/O*

Les analyses élémentaires CHNS/O des extraits organiques (MOE) et des goudrons de houille ont été effectuées au Service Central d'Analyse du CNRS (Lyon, Auvergne-Rhône-Alpes, France).

3.5.3.3. *Spectroscopie Infrarouge (IR)*

De la spectroscopie IR a été effectuée sur certains extraits organiques afin d'identifier les groupements fonctionnels majoritaires présents dans ces derniers. Elle repose sur l'énergie absorbée par la molécule lors d'une transition entre les niveaux vibrationnels de cette molécule provoquée par l'interaction de la molécule avec une onde électromagnétique de fréquence déterminée. Plus précisément, chaque liaison entre les atomes de la molécule vibre – par élongation ou déformation – à une fréquence dépendant de la nature des atomes et de l'environnement de la liaison. La liaison entre alors en résonance et la molécule absorbe l'énergie apportée par l'onde électromagnétique. Les spectres IR représentent les bandes d'absorption en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}), qui est l'inverse de la longueur d'onde. Pour les molécules organiques, la gamme de nombres d'onde balayée est de 500 à 4000 cm^{-1} .

3.5.3.4. *Pétrographie organique*

Finalement, un comptage par pétrographie organique des particules organiques et minérales des deux terres étudiées a été réalisé par le laboratoire Weatherford (Houston, Texas, Etats-Unis) afin de déterminer la nature de la matière organique des sols. Cinq cents particules ont été comptées par échantillon.

CHAPITRE III : OPTIMISATION DE L'OXYDATION CHIMIQUE EN LABORATOIRE

1. Introduction

Chaque sol étant différent, il est indispensable d'évaluer en laboratoire l'efficacité de l'oxydation chimique avant toute application à plus grande échelle. A l'heure actuelle, cette dernière est limitée sur les sols industriels fortement contaminés par du goudron de houille au vu de la forte récalcitrance de la pollution. C'est pourquoi plusieurs séries d'expériences en laboratoire ont été effectuées afin d'optimiser le traitement. Le choix des conditions opératoires s'est effectué en fonction des taux de dégradation des polluants organiques ciblés et des contraintes techniques, environnementales et économiques posées par une remédiation en grandeurs réelles.

Dans un premier temps, l'efficacité intrinsèque de plusieurs solutions oxydantes a été évaluée en effectuant des oxydations chimiques sans ajout d'aucune autre opération de prétraitement. Divers activateurs, catalyseurs et chélateurs ainsi que différents paramètres d'oxydation tels que les doses de réactifs ont été testés.

Dans un second temps, deux opérations de prétraitement avant oxydation – préchauffage de la terre polluée ou utilisation d'agent solubilisant – ont été mises en œuvre afin de potentiellement favoriser la désorption des CAP et par conséquent augmenter l'efficacité du procédé.

Finalement, les traitements ayant conduit aux meilleurs résultats ont été étudiés plus en profondeur afin de déterminer les paramètres optimaux avant changement d'échelle.

2. Caractérisation des terres de cokerie et d'usine à gaz étudiées

2.1. Caractérisation physico-chimique

La granulométrie des deux terres, et plus particulièrement celle de la terre UG, est fine (Tableau 7). Leur pH dans l'eau est similaire et légèrement basique. Enfin, la surface spécifique de la terre CK est deux fois plus élevée que celle de la terre UG.

Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques des deux terres étudiées

Caractéristique	Cokerie (CK)	Usine à gaz (UG)
<i>Texture du sol</i>	Sablo-limoneux	Limoneux
<i>Sable, 50 μm – 2 mm (%)</i>	73,7	47,3
<i>Limon, 2 – 50 μm (%)</i>	20,8	34,6
<i>Argile, < 2 μm (%)</i>	5,5	18,1
<i>pH dans l'eau</i>	7,77	7,82
<i>Surface spécifique (BET)</i>	18,1	9,6

2.2. Matrice minérale

2.2.1. Teneurs en carbonates, fer et éléments-traces métalliques (ETM)

La terre CK est riche en fer et contaminée en zinc et en plomb (Tableau 8). La terre UG est plus riche en carbonates mais généralement moins contaminée en ETM que la terre CK, surtout pour le zinc.

Tableau 8 : Composition minérale des deux terres étudiées

Composé	Cokerie (CK)	Usine à gaz (UG)
Carbonates ($g_{CaCO_3} kg^{-1}$)	80	265
Fe ($g kg^{-1}$)	103	29,5
Cr ($mg kg^{-1}$)	92,9	54,5
Cu ($mg kg^{-1}$)	75,8	83,2
Ni ($mg kg^{-1}$)	46,6	42,8
Zn ($mg kg^{-1}$)	1140	167
Co ($mg kg^{-1}$)	18,8	11,5
Pb ($mg kg^{-1}$)	649	428
Cd ($mg kg^{-1}$)	0,965	0,656
Tl ($mg kg^{-1}$)	0,879	1,03
Mo ($mg kg^{-1}$)	2,43	2,58

2.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

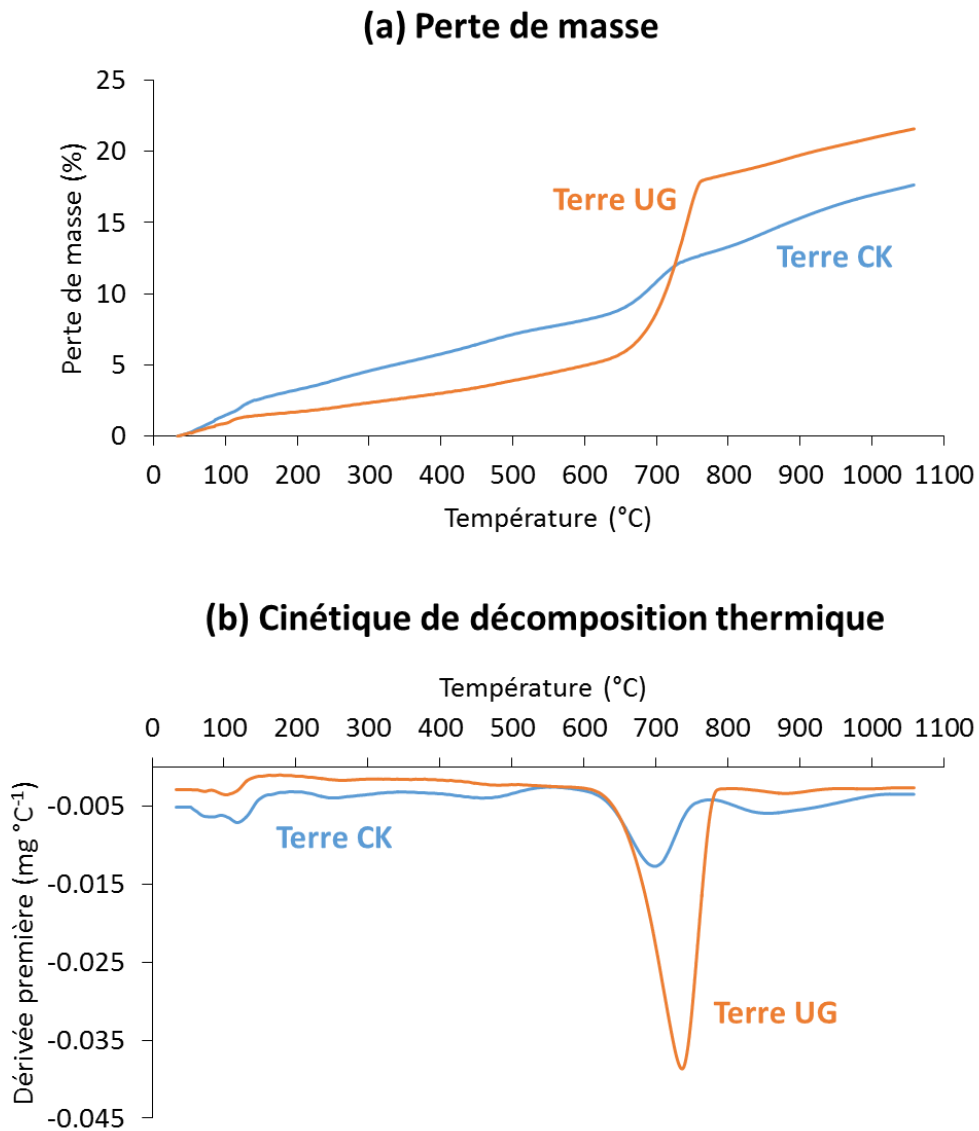


Figure 30 : (a) Perte de masse et (b) cinétique de décomposition thermique des terres CK et UG lors de leur ATG.

La cinétique est évaluée à partir de la dérivée première de la masse en fonction de la température.

Les pertes de masse observées lors de l'analyse thermogravimétrique des deux terres sont proches puisqu'elles sont de 18 et 22% pour les terres CK et UG, respectivement (Figure 30). La perte la plus forte survient entre 650 et 820 °C et correspond à la décomposition de la calcite en chaux vive (Todor 1976). Elle est d'autant plus conséquente pour la terre UG, ce qui est cohérent avec les teneurs en carbonates précédemment mesurées (cf. Tableau 8). Une perte de masse plus faible survient également entre 90 et 160 °C, ce qui correspond certainement à la déshydratation du gypse (Borrachero *et al.* 2008).

2.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Le quartz et la calcite sont les deux phases cristallines majoritaires dans les deux terres (Figure 31). Le gypse ainsi que divers silicates (sorosilicates dans la terre CK et phyllosilicates et tectosilicates dans la terre UG) sont également présents. L'augmentation de la ligne de base du diffractogramme de la terre CK indique la présence importante de fer (Figure 31.a). Finalement, d'autres pics non indexés indiquent la présence de phases supplémentaires non identifiées.

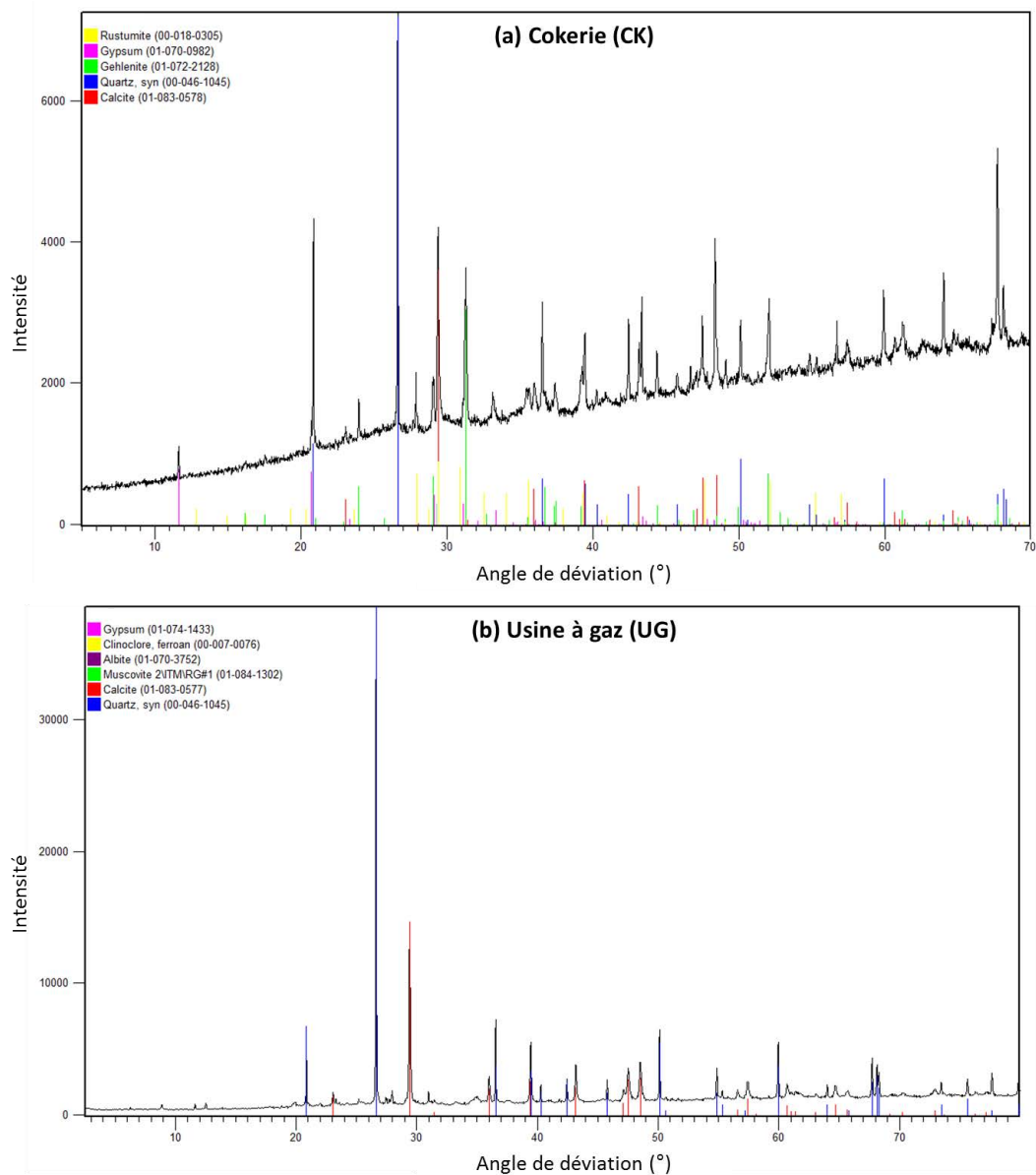


Figure 31 : Diffractogrammes des terres (a) CK et (b) UG

2.3. Matières organiques

2.3.1. Teneurs en COT, MOE et CAP

 Tableau 9 : Teneurs des terres CK et UG en carbone organique total (COT) et en matière organique extractible (MOE) et composition élémentaire de la MOE (moyenne \pm écart-type/2, n=3)

Caractéristique		Cokerie (CK)	Usine à gaz (UG)
Composition élémentaire de la MOE (%m)	COT ($g\ kg^{-1}$)	69,9	83,9
	MOE ($g\ kg^{-1}$)	14,9 \pm 0,3	8,6 \pm 0,3
	Carbone	82,2	83,9
	Hydrogène	5,8	5,2
	Azote	0,6	0,6
	Soufre	5,2	6,8
	Oxygène	6,2	3,5

 Tableau 10 : Teneurs des terres CK et UG en HAP et CAP-O
 (en mg de CAP par kg de terre sèche ; moyenne \pm écart-type/2, n=3)

HAP (mg kg^{-1})		Cokerie (CK)	Usine à gaz (UG)
	Naphtalène	38 \pm 2	89 \pm 1
	Acénaphthylène	41 \pm 1	29 \pm 1
	Acénaphthène	43 \pm 2	< LOQ
	Fluorène	42 \pm 1	29 \pm 1
	Phénanthrène	163 \pm 2	173 \pm 3
	Anthracène	57 \pm 5	36 \pm 5
	Fluoranthène	228 \pm 3	244 \pm 4
	Pyrène	151 \pm 1	185 \pm 3
	Benz[a]anthracène	94 \pm 3	105 \pm 1
	Chrysène	70 \pm 2	84 \pm 1
	Benzo[b]fluoranthène	62 \pm 4	87 \pm 5
	Benzo[k]fluoranthène	36 \pm 1	46 \pm 3
	Benzo[a]pyrène	61 \pm 3	86 \pm 6
	Indeno[1,2,3-c,d]pyrène	49 \pm 2	77 \pm 4
	Dibenzo(ah)anthracène	15 \pm 1	17 \pm 1
	Benzo[ghi]pérylène	40 \pm 1	75 \pm 3
	Σ 16 HAP^a	1189 \pm 26	1361 \pm 40
	LMW/HMW^b	1,79 \pm 0,04	1,36 \pm 0,02
CAP-O (mg kg^{-1})			
	Dibenzofurane	46 \pm 1	27 \pm 1
	9H-fluorénone	29 \pm 1	< LOQ
	Périnaphténone	< LOQ	< LOQ
	Anthraquinone	16 \pm 1	19 \pm 1
	Cyclopenta[def]phénanthrone	16 \pm 1	< LOQ
	Methylanthracène-9,10-dione	< LOQ	< LOQ
	Benzo[a]fluorénone	25 \pm 1	15 \pm 1
	Benzanthrone	14 \pm 1	8 \pm 1
	Benzoanthracènedione	< LOQ	< LOQ
	Naphtacène-5,12-dione	< LOQ	< LOQ
	Benzo[cd]pyrénone	< LOQ	< LOQ
	Σ 11 CAP-O^c	146 \pm 3	69 \pm 2

^a Σ 16 HAP: somme des concentrations massiques des 16 HAP US EPA

^b LMW/HMW: somme des concentrations massiques des HAP de faible poids moléculaire (du Naph au Pyr) sur la somme des concentrations massiques des HAP de haut poids moléculaire (du B[a]A au B[ghi]P)

^c Σ 11 CAP-O: somme des concentrations massiques des 11 CAP-O analysés

La terre CK contient moins de COT mais plus de MOE que la terre UG (Tableau 9). La composition élémentaire de la MOE des deux terres est, quant à elle, similaire.

De plus, la terre CK est légèrement moins contaminée en HAP que la terre UG (Tableau 10). Elle est cependant légèrement plus riche en HAP de faible poids moléculaire (LMW) et plus contaminée en CAP-O.

2.3.2. Spectroscopie Infrarouge (IR) des extraits organiques des terres CK et UG

Les spectres IR des terres CK et UG confirment la présence (Figure 32) :

- de **composés aromatiques**, avec les bandes d'élongation $\nu(\text{CH})_{\text{aro}}$ à $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1650 cm^{-1} , ainsi que les bandes de déformations $\gamma(\text{CH})_{\text{aro}}$ dans la région $875 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Plus précisément, la présence des bandes 1H (vers 875 cm^{-1}) et 2H (vers 850 cm^{-1}) dans le domaine $\gamma(\text{CH})_{\text{aro}}$ indiquent la présence de composés aromatiques hautement condensés, *i.e.* de plus de 4 cycles aromatiques ;
- de **composés aliphatiques**, avec les bandes d'élongation $\nu(\text{CH})_{\text{ali}}$ dans la région $2960 - 2880 \text{ cm}^{-1}$ ainsi que les bandes de déformation $\delta(\text{CH})_{\text{ali}}$ dans la région $1600 - 1450 \text{ cm}^{-1}$;
- de **composés oxygénés**, avec les bandes d'élongation $\nu(\text{O}-\text{H})$ à $3400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu(\text{C}=\text{O})$ à $1750 - 1670 \text{ cm}^{-1}$.

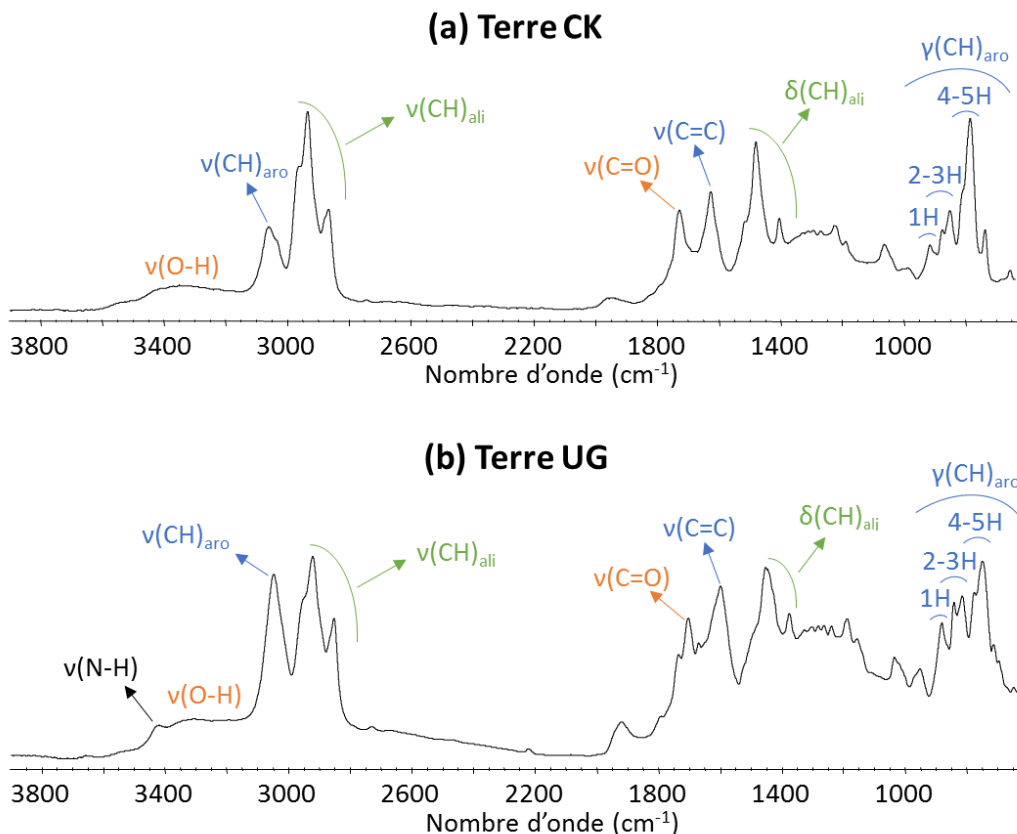


Figure 32 : Spectres infrarouges des extraits organiques des terres (a) CK et (b) UG

2.3.3. Pétrographie organique

La matière organique des deux terres étudiées est similaire (Figure 33) : elle est très majoritairement d'origine anthropique, avec la présence de coke, de charbon, de goudron et de poix.

La matière minérale des deux terres est légèrement plus différente. La terre CK possède plus de matière minérale d'origine anthropique que la terre UG. En ce qui concerne la matière minérale

d'origine sédimentaire, le quartz est majoritaire dans la terre CK (35%) alors que la terre UG est plus riche en argile (34%).

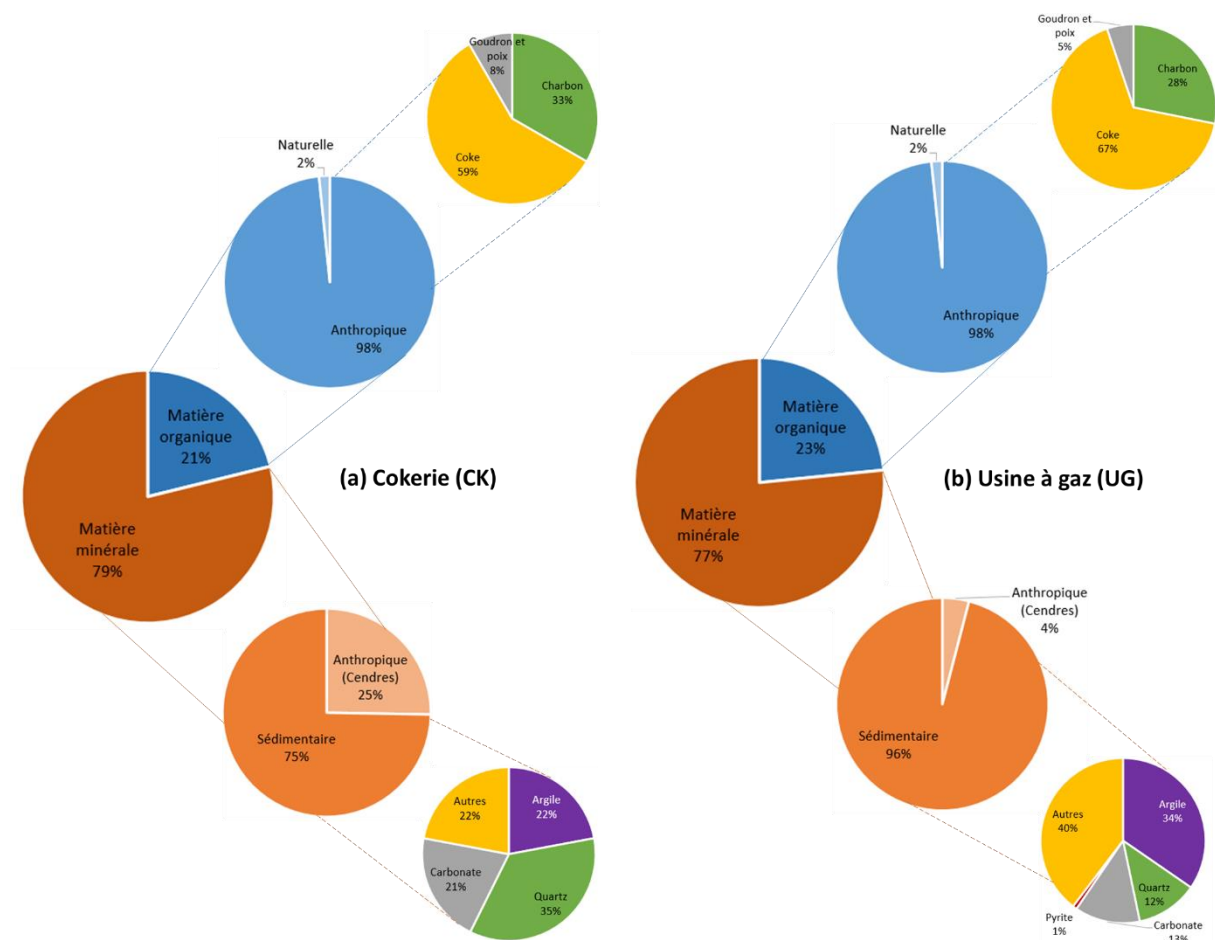


Figure 33 : Pétrographie organique des terres (a) CK et (b) UG

2.4. Représentativité des terres CK et UG

Plusieurs terres de cokerie et d'usine à gaz ont déjà été étudiées. Les caractéristiques les plus fréquemment reportées sont le pH, la teneur en COT et la teneur en HAP des terres. De manière générale, les terres CK et UG possèdent des caractéristiques voisines de celles des terres de cokerie et d'usine à gaz étudiées dans la bibliographie (Figure 34). Seule la teneur en COT de la terre UG est nettement plus élevée que celles des autres terres d'usine à gaz (Figure 34.b). Elle se rapproche toutefois de celles des terres de cokerie.

Les terres CK et UG semblent donc bien représentatives des terres de cokerie et d'usine à gaz.

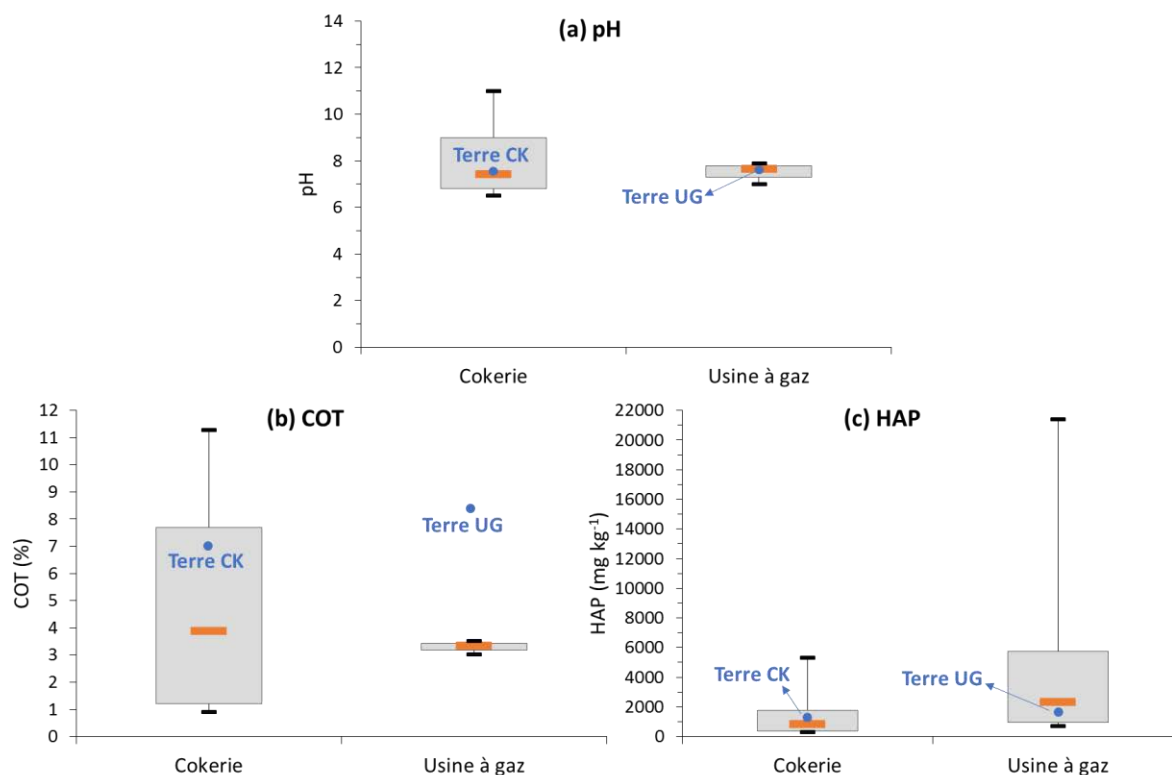


Figure 34 : Comparaison (a) du pH, (b) de la teneur en COT et (c) de la teneur en HAP des terres CK et UG avec les terres de cokerie et d'usine à gaz étudiées dans la bibliographie

(Biache et al. 2017b; Bogan et al. 2003; Chen et al. 2016a; Gryzenia et al. 2009; Jonsson et al. 2007; Killian et al. 2007; Laurent 2012; Lemaire 2011; Liao et al. 2011; Lundstedt et al. 2006; Nam et al. 2001; Sirguy et al. 2008; Smith et al. 2006; Thavamani et al. 2012; Usman et al. 2016a; Xu et al. 2014; Zhao et al. 2013)

Lorsque la terre étudiée dans plusieurs travaux provient du même site, les valeurs moyennes de pH, COT et HAP ont été calculées et utilisées.

3. Protocole expérimental commun aux expériences d'oxydation chimique en batch

Plusieurs séries consécutives d'expériences d'oxydation chimique en batch ont été effectuées afin de déterminer les conditions opératoires menant à une dégradation optimale des CAP. Par conséquent, les protocoles expérimentaux mis en œuvre ont tous une partie commune, décrite dans l'encadré ci-dessous.

Les oxydations chimiques ont été réalisées dans des flacons Schott de 100 mL hermétiquement fermés et recouverts de papier aluminium afin d'éviter toute dégradation photochimique. Les suspensions ont été préparées en ajoutant de l'eau ultra-pure à 2 g de terre et en ajoutant progressivement les activateurs/catalyseurs éventuels puis les oxydants. Des flacons références contenant uniquement de l'eau ont également été préparés de la même manière que les flacons contenant des oxydants. Le volume total de solution a été fixé à 30 mL (ratio Liquide/Solide = 15/1) afin de ne pas excéder la limite de solubilité du permanganate de potassium dans l'eau à 20 °C (64 g L⁻¹). Les flacons ont été continuellement agités par un agitateur orbital à 150 tr min⁻¹ à température ambiante (20 °C). A la fin des oxydations, les flacons ont été congelés à - 80 °C et lyophilisés pendant 32 h. Les échantillons secs ont ensuite été extraits au dichlorométhane puis les extraits organiques obtenus ont été analysés par GC-MS.

Les spécificités de chaque série d'expérience sont ensuite décrites dans la partie concernée.

4. Oxydation chimique

Dans un premier temps, l'efficacité de plusieurs solutions oxydantes sans aucune autre opération de prétraitement a été évaluée. Pour cette phase, seule la terre CK a été étudiée.

4.1. Mode opératoire

4.1.1. Solutions oxydantes

Neuf solutions oxydantes différentes ont été testées :

- le permanganate, le persulfate et le peroxyde d'hydrogène sont les trois oxydants utilisés,
- le persulfate a également été activé par le fer^{II} ou le citrate de fer^{II},
- le peroxyde d'hydrogène a été catalysé par le fer^{II}, le pyrophosphate de fer^{II}, le fer^{III} ou le pyrophosphate de fer^{III}.

Le choix de ces différents activateurs/catalyseurs a été effectué au vu des observations suivantes :

- des essais préliminaires ont montrés que le citrate était peu consommé par le persulfate, au contraire du peroxyde d'hydrogène, et que le citrate de fer^{II} était plus stable et donc plus efficace que le citrate de fer^{III} ;
- le pyrophosphate de fer^{III} est plus stable que le pyrophosphate de fer^{II}. Le fer^{II} étant le catalyseur classiquement utilisé lors de la réaction de Fenton, il a tout de même été étudié ;
- le pyrophosphate a également la capacité de stabiliser le peroxyde d'hydrogène.

4.1.2. Plans d'expériences

Tableau 11 : Domaine expérimental des plans d'expériences

		Permanganate de potassium	Persulfate de sodium	Peroxyde d'hydrogène (35% <i>m</i>)
Dose d'oxydant	<i>Niveau bas (-1)</i>	1 DSO _{MOE} (= 0,504 g)	1 DSO _{MOE} (= 1,140 g)	1 DSO _{MOE} (= 0,465 mL)
	<i>Point au centre (0)</i>	2 DSO _{MOE} (= 1,008 g)	2 DSO _{MOE} (= 2,279 g)	2 DSO _{MOE} (= 0,930 mL)
	<i>Niveau haut (1)</i>	3 DSO _{MOE} (= 1,513 g)	3 DSO _{MOE} (= 3,419 g)	3 DSO _{MOE} (= 1,395 mL)
Nombre d'ajouts de solution oxydante	<i>Niveau bas (-1)</i>	1	1	1
	<i>Point au centre (0)</i>	2	2	2
	<i>Niveau haut (1)</i>	3	3	3
Dose de fer	<i>Niveau bas (-1)</i>	-	0 DSO _{MOE}	0 DSO _{MOE}
	<i>Point au centre (0)</i>	-	0,225 DSO _{MOE}	0,225 DSO _{MOE}
	<i>Niveau haut (1)</i>	-	0,45 DSO _{MOE}	0,45 DSO _{MOE}
Dose de chélatant	<i>Niveau bas (-1)</i>	-	0 DSO _{MOE}	0 DSO _{MOE}
	<i>Point au centre (0)</i>	-	0,225 DSO _{MOE}	0,225 DSO _{MOE}
	<i>Niveau haut (1)</i>	-	0,45 DSO _{MOE}	0,45 DSO _{MOE}

Quatre plans d'expériences ont été réalisés (cf. II.3.2) :

- un plan composite centré à 2 facteurs pour le permanganate,
- un plan factoriel complet à 4 facteurs pour le persulfate,
- un plan factoriel complet à 4 facteurs pour le peroxyde d'hydrogène et fer^{II},
- un plan factoriel complet à 4 facteurs pour le peroxyde d'hydrogène et fer^{III}.

Les facteurs étudiés sont la dose d'oxydant, le nombre d'ajouts de solution oxydante, la dose de fer et la dose de chélatant. Le domaine expérimental a principalement été déterminé en s'appuyant sur les valeurs testées dans la bibliographie (Tableau 11) (Ranc *et al.* 2016). La dose d'oxydant est fondée sur la demande stœchiométrique en oxydant de la MOE (cf. II.3.1.2). Elle varie de 1 à 3 DSO afin de compenser la consommation parasite d'oxydant par des constituants organiques non extractibles dans le dichlorométhane (*e.g.* coke, charbon).

4.1.3. Protocole expérimental spécifique à ces expériences

Des flacons références contenant uniquement soit du fer^{II}, soit du fer^{III}, soit du citrate ou du pyrophosphate ont également été préparés de la même manière que les flacons contenant des oxydants. Leur utilité est d'évaluer la contribution des produits chimiques autres que les oxydants à l'évolution des paramètres suivis. La durée de l'oxydation a été fixée à 7 j. En cours d'oxydation, les flacons ont été ouverts au bout de 2 et 4 j afin de réaliser les ajouts séquentiels de solution oxydante.

4.1.4. Paramètres suivis

En cours d'oxydation, le pH et le potentiel d'oxydoréduction (E_h) des suspensions de sol ont été mesurés tous les 2 j et avant ajout éventuel de solution oxydante. Après oxydation, les teneurs en MOE, HAP et CAP-O des sols traités ont été déterminées.

4.2. Résultats

4.2.1. pH et potentiel d'oxydoréduction (E_h)

Le milieu réactionnel s'acidifie dès que le fer est employé (jusqu'à 3,8). La décomposition du persulfate induit également une légère acidification (jusqu'à 6,5), comme cela a déjà été reporté (Isosaari *et al.* 2007; Lemaire *et al.* 2013). Les chélatants ont, quant à eux, tendance à alcaliniser le milieu en absence de fer ou de persulfate (jusqu'à 10,6). Enfin, le peroxyde d'hydrogène et le permanganate n'influencent pas le pH.

Des potentiels d'oxydoréduction positifs sont le signe de conditions oxydantes. Les augmentations d' E_h observées avec le permanganate (jusqu'à 0,88 V ; $E_h^{eau} = 0,41$ V) et le persulfate (jusqu'à 0,86 V) sont donc cohérentes. En revanche, le peroxyde d'hydrogène a très peu d'influence sur le potentiel d'oxydoréduction, ce qui indique probablement sa faible persistance dans le milieu.

4.2.2. MOE, HAP et CAP-O

Que ce soit vis-à-vis de la MOE, des HAP ou des CAP-O, les dégradations obtenues sont généralement faibles (Tableau 12). Le permanganate appliqué à dose modérée, *i.e.* à partir de 2 DSO_{MOE}, et de manière séquentielle dégrade le mieux la MOE et les 16 HAP mais pas les CAP-O. Cela s'explique par la formation de CAP-O lors de l'oxydation des HAP. L'efficacité des autres oxydants est légèrement améliorée avec l'utilisation de fer mais l'utilisation de chélatant semble inutile. Enfin, il est primordial d'ajouter le peroxyde d'hydrogène de manière séquentielle afin de limiter sa décomposition rapide.

Plusieurs travaux ont comparé l'efficacité du permanganate, du persulfate et du peroxyde d'hydrogène sur des sols industriels contaminés par des HAP. De manière cohérente avec ce qui est observé ici, le permanganate semble généralement plus efficace que le persulfate activé et le réactif de Fenton, surtout lorsque les terres étudiées proviennent d'anciennes cokeries (Biache *et al.* 2015a; Lemaire *et al.* 2013). Les deux derniers oxydants conduisent quant à eux à des taux de dégradation des HAP similaires mais variables (Gryzenia *et al.* 2009; Isosaari *et al.* 2007; Lemaire *et al.* 2013).

Tableau 12 : Principaux résultats des oxydations chimiques
(MnO_4 : permanganate ; S_2O_8 : persulfate ; H_2O_2 : peroxyde d'hydrogène ; H_2O : référence eau)

		MnO_4	S_2O_8	$H_2O_2 + Fe(II)$	$H_2O_2 + Fe(III)$	H_2O
Dégradation maximale observée	MOE	33%	17%	14%	24%	8%
	16 HAP US EPA	31%	20%	19%	20%	17%
	11 CAP-O	7%	10%	23%	17%	10%
Préconisations suite aux plans d'expériences	1^{ère}	Dose modérée d'oxydant	$S_2O_8 + Fe(II)$	Additions multiples	Additions multiples	-
	2^{ème}	Additions multiples	Addition unique	$H_2O_2 + Fe(II)$	$H_2O_2 + Fe(III)$	-
	3^{ème}	-	-	-	Dose modérée d'oxydant	-

4.3. Conclusions

Le suivi des paramètres physico-chimiques indique une acidification du milieu réactionnel en présence de fer et de persulfate et un potentiel d'oxydo-réduction élevé en présence de permanganate et de persulfate. Le peroxyde d'hydrogène n'a quant à lui aucune influence probablement à cause de sa faible persistance.

De manière générale les polluants organiques présents dans le sol de cokerie sont peu dégradés par les neuf solutions oxydantes testées. Le permanganate conduit néanmoins aux résultats les plus encourageants avec une dégradation maximale d'environ 30 %. La catalyse ou l'activation des oxydants à l'aide de fer chélaté ou non est peu efficace.

Ces résultats mitigés s'expliquent probablement par la faible disponibilité des polluants organiques dans le sol de cokerie. C'est pourquoi des opérations de prétraitement visant à augmenter la disponibilité de la pollution pourraient augmenter l'efficacité de l'oxydation chimique. De plus, le peroxyde d'hydrogène est abandonné pour la suite des expériences car trop peu persistant pour une pollution si récalcitrante.

5. Oxydation chimique combinée à l'ajout de surfactant

L'ajout de surfactant dans le milieu réactionnel diminue la tension superficielle à l'interface sol-eau, ce qui favorise la désorption des polluants organiques du sol vers la phase aqueuse. Lorsque la concentration micellaire critique (CMC) du surfactant est atteinte, la tension superficielle cesse de diminuer et des micelles se forment. Les polluants organiques se retrouvent alors piégés en leur sein. Par conséquent, plus il y a de micelles, plus les phénomènes de solubilisation seront importants. C'est pourquoi il est préférable de travailler à des concentrations en surfactant supérieures à la CMC.

Pour cette phase, les deux terres CK et UG ont été étudiées ainsi que deux oxydants – le permanganate et le persulfate – et trois surfactants :

- le Tween[®] 80, un surfactant ionique disponible dans le commerce et fréquemment utilisé (Alcantara *et al.* 2008a; Cheng *et al.* 2017; Gong *et al.* 2010; Hahladakis *et al.* 2014; Khodadoust *et al.* 2005; Maturi and Reddy 2008; Mousset 2013; Ni *et al.* 2014; Piskonen and Itavaara 2004; Wu *et al.* 2010) ;
- l'ENVIROsurfTM, un mélange de surfactants non ioniques fourni par *Environium*, choisi dans un but de comparaison avec le Tween[®] 80 ;
- le DF500, un surfactant cationique fourni par *Advanced Decon Technologies*. A notre connaissance, l'efficacité des surfactants cationiques n'a jamais été comparée à celle des surfactants non ioniques dans le contexte de la remédiation de sols contaminés. C'est pourquoi le DF500 est ici étudié. Il consiste en un mélange de deux réactifs : le surfactant

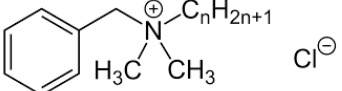
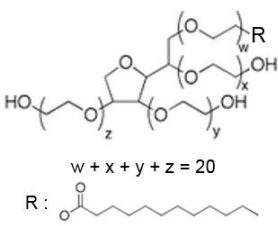
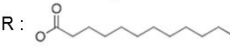
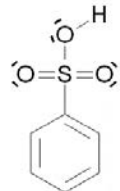
(« Part A ») et le peroxyde d'hydrogène (« Part B »). Afin de tester uniquement l'efficacité du surfactant, seul le DF500 « Part A » a été utilisé.

5.1. Caractéristiques des trois surfactants étudiés

Peu de données sont disponibles concernant ENVIROsurf™ et DF500 du fait de leur caractère commercial. Les caractéristiques des trois surfactants semblent toutefois contrastées (Tableau 13). Le DF500 est notamment plus dense et basique et sa CMC semble plus élevée que celles des deux autres, alors que la masse molaire du Tween® 80 est particulièrement élevée.

Pour effectuer une comparaison des trois surfactants la plus juste possible, le calcul des doses d'ENVIROsurf™ et de DF500 a été fondé sur le pourcentage volumique et la densité des agents surfactants contenus dans les solutions commerciales, vendues diluées.

Tableau 13 : Principales caractéristiques des trois surfactants étudiés

	DF500 (Part A)	Tween® 80	ENVIROsurf™	
Composition chimique	Chlorures d'alkyldiméthylbenzylammonium 50% C ₁₄ , 40% C ₁₂ , 10% C ₁₆ (3,2%)	Polysorbate 80 (100%)	Alcool gras éthoxylé C6-12 (5 - 25% v/v)	Acide benzènesulfonique (0,5 - 2% v/v)
Formule chimique	 $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$	 $w + x + y + z = 20$ R: 	ND*	
Numéro CAS	68424-85-1	9005-65-6	68439-45-2	68411-30-3
Densité	1,17	1,07	1,004	
Charge	Cationique	Non ionique	Non ionique	
pH	10,6	5,5 - 7,2 (1% v/v)	8	
Masse molaire	ND*	1310 g mol ⁻¹	ND*	158 g mol ⁻¹
CMC	Estimée à partir de l'équation (Salager 1993) : $\text{Log (CMC)} = A - B.N$ $A = 1,70$ et $B = 0,30$ (chlorure de n-alkyltriméthylammonium) $N = 13,3$ (longueur moyennée de la chaîne linéaire C _n H _{2n+1}) → CMC = 5,13 mmol L ⁻¹	0,012 mmol L ⁻¹ 13-15 mg L ⁻¹	17,8 mg L ⁻¹	
HLB	ND*	15,0	ND*	ND*
Miscibilité dans l'eau	Miscible en toutes proportions	0,1 mL mL ⁻¹	Miscible en toutes proportions	

* ND : Non Disponible

5.2. Détermination de la consommation de surfactant par les oxydants

Dans le cas de la remédiation de la zone non saturée des sols, il semble délicat de récupérer et traiter séparément le surfactant injecté. Il faut donc prendre en compte une éventuelle consommation des

surfactants, qui sont généralement des composés organiques, par l'oxydant. Des essais préliminaires ont été effectués afin d'estimer les quantités de surfactant (DF500, Tween® 80, ENVIROsurf™) susceptibles d'être consommées par les oxydants (permanganate et persulfate).

5.2.1. Protocole expérimental spécifique à ces expériences

Une masse d'oxydant – introduit en excès par rapport au surfactant – et un volume de surfactant connus sont mis en contact dans 50 mL d'eau ultra-pure et agités magnétiquement pendant 3 j. Le milieu réactionnel est ensuite filtré puis la quantité d'oxydant résiduel est déterminée par dosage colorimétrique indirect (cf. II.3.4.2).

5.2.2. Résultats

L'intégralité des surfactants a été consommée par le permanganate. La valeur déterminée pour le Tween® 80 est beaucoup plus élevée que celles des deux autres surfactants (Tableau 14). Cela s'explique par le fait que le Tween® 80 est utilisé pur, au contraire des deux autres surfactants qui sont déjà dilués dans les solutions commerciales. La valeur déterminée pour le Tween® 80 est cohérente avec le ratio molaire stœchiométrique Tween® 80/KMnO₄ (cf. II.3.1.1), qui est égal à 0,076 $\frac{g_{\text{surfactant}}}{g_{\text{KMnO}_4^{-1}}}$, d'autant plus qu'il existe une incertitude au niveau du volume de Tween® 80 prélevé du fait de sa viscosité élevée.

Tableau 14 : Consommation de surfactant par le permanganate et le persulfate

	DF500 (Part A)	Tween® 80	ENVIROsurf™
Consommation Permanganate ($\frac{g_{\text{surfactant}}}{g_{\text{KMnO}_4^{-1}}}$)	0,554	0,061	0,329
Consommation Persulfate ($\frac{g_{\text{surfactant}}}{g_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8^{-1}}}$)	≈ 0	≈ 0	≈ 0

En ce qui concerne le persulfate, l'odeur forte des surfactants est encore présente après 3 j d'oxydation. Une deuxième expérience avec une masse plus élevée de persulfate, un volume plus faible de surfactant et pendant une plus longue durée (8 j) a été réalisée et l'odeur des surfactants persistait une nouvelle fois en fin d'expérience. Il n'a donc pas été possible de quantifier le persulfate résiduel, étant donné que le dosage fait intervenir du permanganate, qui lui consomme le surfactant. Cependant, ces expériences ont tout de même permis de conclure que le persulfate ne consommait pas ou très peu de surfactant.

5.3. Oxydations chimiques en présence de surfactant à concentration modérée

5.3.1. Protocole expérimental spécifique à ces expériences

La concentration en phase aqueuse des surfactants a été fixée à 1 g L⁻¹. Cette valeur est dans la gamme basse de celles utilisées dans la bibliographie (cf. Annexe 2) afin de limiter la surconsommation du permanganate précédemment déterminée. De plus, elle reste nettement supérieure aux CMC des trois surfactants. Les volumes correspondants sont de 237, 280 et 164 µL de DF500, Tween® 80 (solution diluée à 10%) et ENVIROsurf™, respectivement. Les flacons ont ensuite été agités pendant 7 j afin d'amorcer les processus de désorption, puis les oxydants ont été ajoutés à une dose de 3 DSO_{MOE}. Des flacons références contenant uniquement soit les surfactants, soit les oxydants ont également été préparés. La durée de l'oxydation a été fixée à 7 j.

5.3.2. Résultats

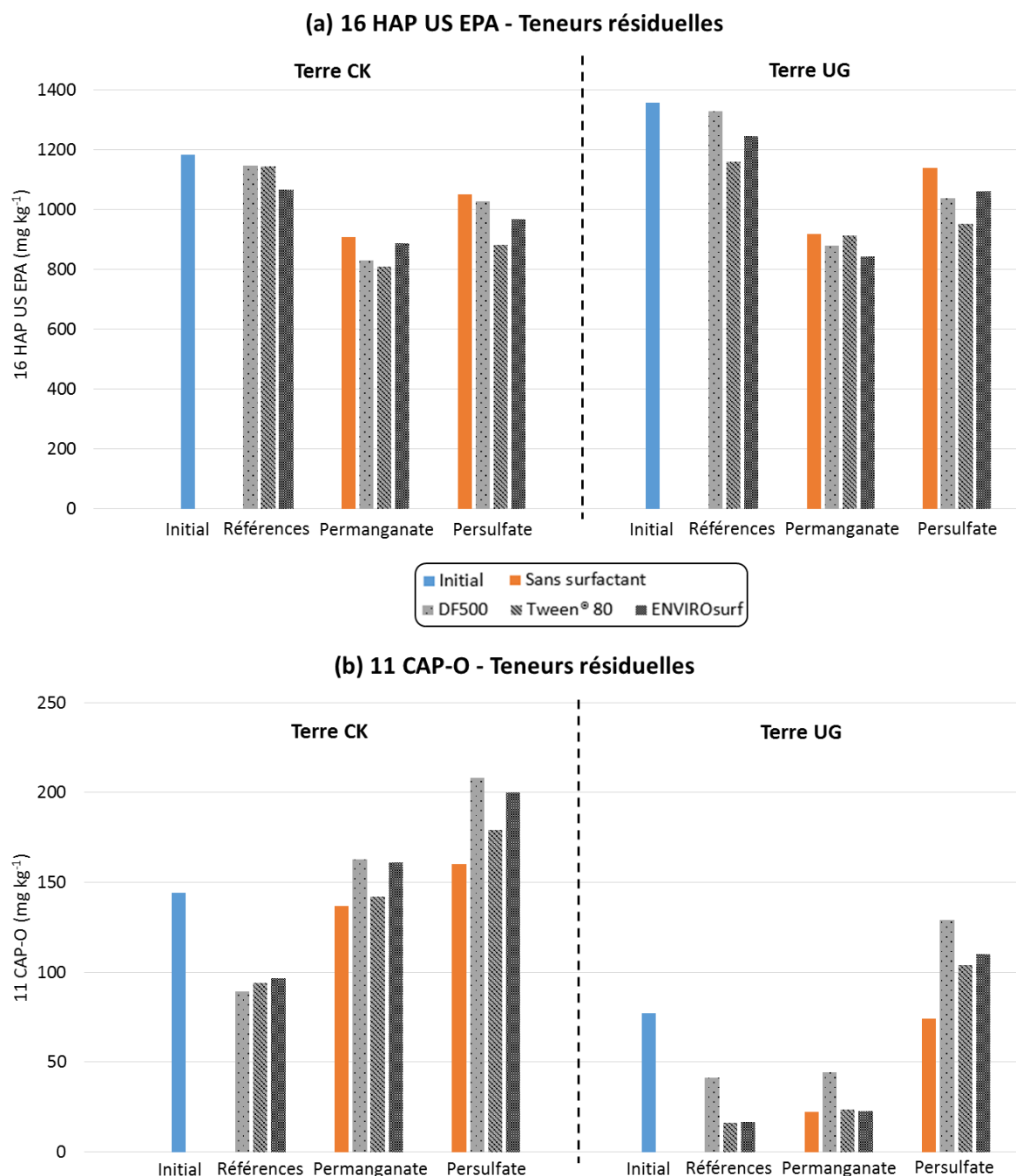


Figure 35 : Teneurs résiduelles des (a) 16 HAP US EPA et (b) 11 CAP-O dans les terres CK et UG après oxydation chimique combinée à l'ajout de surfactant à concentration modérée

Les résultats sont fondés sur les teneurs résiduelles en CAP. Les teneurs résiduelles en MOE ne peuvent pas être exploitées à cause de la présence de surfactant dans l'extrait organique qui rend inexploitable le résultat des pesées.

Le comportement des deux terres est similaire : la dégradation des CAP est plus élevée avec le permanganate qu'avec le persulfate (Figure 35), ce qui est cohérent avec les expériences précédentes (cf. III.4). Cependant, en présence de surfactant la dégradation des 16 HAP n'est que légèrement améliorée (Figure 35.a) et celle des 11 CAP-O est plus faible (Figure 35.b) que lorsque

l'oxydant seul est utilisé. Une formation de CAP-O est même observée avec la terre CK. Le Tween® 80 conduit généralement aux meilleurs résultats, au contraire du DF500.

Le Tween® 80 et l'ENVIROsurf™ ont été comparés dans le cadre du traitement de sédiments contaminés par des polychlorobiphényles (PCB) : il a été montré que le second surfactant conduisait à de meilleurs résultats que le premier, au contraire de ce qui a été observé ici (Wu 2016). Cependant, il a également été reporté que le Tween® 80 extrayait généralement mieux les composés organiques hydrophobes des sols que les autres surfactants non ioniques (Cheng *et al.* 2017).

Enfin, le caractère cationique du DF500 semble défavoriser la dégradation des CAP. Une hypothèse pouvant expliquer ce comportement est que les surfactants cationiques s'adsorbent plus fortement à la surface des particules de sol chargées négativement, ce qui diminue donc leur capacité d'extraction des contaminants (Mao *et al.* 2015).

5.3.3. Conclusions

L'ajout de surfactant à concentration modérée a un impact mitigé sur la dégradation des CAP. Les surfactants favorisent légèrement la dégradation des HAP mais provoquent également une formation plus importante de CAP-O, notamment lorsqu'ils sont combinés au persulfate. Parmi les trois surfactants étudiés, le Tween® 80 conduit aux résultats les plus encourageants.

5.4. Expérience complémentaire : oxydation chimique au permanganate de la terre CK en présence de surfactant à concentration élevée

Les résultats de la partie précédente indiquent une efficacité légèrement accrue du permanganate combiné au Tween® 80, surtout pour la terre CK. Il apparaît donc intéressant de vérifier cette observation en durcissant les conditions expérimentales, c'est-à-dire en augmentant la dose de surfactant et donc d'oxydant. La concentration en Tween® 80 testée ici est de 10 g L⁻¹, *i.e.* dix fois plus que précédemment. L'ENVIROsurf™ est également testé dans un but de comparaison des résultats obtenus.

5.4.1. Protocole expérimental spécifique à ces expériences

Les surfactants ont été ajoutés pour atteindre une concentration en phase aqueuse de 10 g L⁻¹, soit 280 µL de Tween® 80 pur et 1,64 mL d'ENVIROsurf™. Les flacons ont ensuite été agités pendant 1 j afin d'amorcer les processus de désorption, puis le permanganate a été ajouté à une dose de 3 DSO_{MOE}. Au bout de 2 et 5 j d'oxydation, 3 DSO_{MOE} supplémentaires de permanganate ont à chaque fois été ajoutées suite à la disparition de la coloration violette des suspensions. La dose totale appliquée de permanganate est donc de 9 DSO_{MOE}. La durée de l'oxydation a été fixée à 7 j.

5.4.2. Résultats

Les résultats obtenus confirment les hypothèses initiales, à savoir (Tableau 15) :

- une efficacité accrue des oxydations chimiques suite à l'application de surfactant à concentration élevée. La dégradation des 16 HAP est quasiment doublée, alors que celle des 11 CAP-O reste faible mais plus élevée que précédemment. Plusieurs travaux avaient déjà reporté qu'une augmentation de la concentration en surfactant augmentait effectivement l'extraction des HAP contaminant des sols industriels (Chong *et al.* 2014; Maturi and Reddy 2008; Wu *et al.* 2010) ;
- une efficacité accrue du Tween® 80 par rapport à l'ENVIROsurf™.

Tableau 15 : Résultats des oxydations chimiques de la terre CK combinées à l'ajout de surfactant à concentration modérée ou élevée

	Dégradation des 16 HAP US EPA (%)		Dégradation des 11 CAP-O (%)	
	Concentration modérée en surfactant (III.5.3)	Concentration élevée en surfactant	Concentration modérée en surfactant (III.5.3)	Concentration élevée en surfactant
Permanganate + Tween® 80	32	63	3	28
Permanganate + ENVIROsurf™	25	41	-10	9

5.4.3. Conclusions

Le permanganate combiné au Tween® 80 à forte concentration permet d'obtenir des dégradations nettement plus élevées par rapport aux expériences précédentes. Cependant, la concentration élevée en Tween® 80 impose une augmentation significative de la dose d'oxydant puisque cette dernière a été triplée. Les impacts environnementaux et économiques de ce procédé risquent donc de ne pas être acceptables dans un contexte de remédiation en grandeurs réelles.

5.5. Conclusions

Au cours de ces séries d'expériences, deux oxydants combinés à l'emploi de trois surfactants ont été étudiés. Les résultats obtenus ont révélé une faible efficacité des surfactants appliqués à concentration modérée (1 g L⁻¹). L'application de permanganate combiné au Tween® 80 conduit aux plus fortes baisses des teneurs en CAP, alors que le DF500 – le seul surfactant cationique testé – se révèle être le moins efficace des trois surfactants. Ce n'est qu'en multipliant sa concentration par 10 qu'un effet significatif et positif du Tween® 80 se manifeste sur la dégradation des CAP par le permanganate. Cependant, la consommation importante de Tween® 80 par le permanganate implique l'utilisation d'une dose d'oxydant certainement trop forte pour être appliquée à l'échelle du terrain.

En ce sens, il serait intéressant d'approfondir les oxydations à l'aide de persulfate et de surfactant, étant donné que la consommation de surfactant par le persulfate est beaucoup plus faible que celle du permanganate. Les surfactants pourraient donc être appliqués à haute concentration tout en conservant une dose modérée d'oxydant.

6. Application d'un traitement thermique avant ou pendant oxydation chimique

Un autre moyen d'améliorer le traitement pourrait être l'application de températures plus élevées i) avant oxydation, afin d'augmenter la disponibilité de la pollution (Biache *et al.* 2015a; Usman *et al.* 2016a), ou ii) pendant oxydation, afin d'augmenter la cinétique d'oxydation et d'activer l'oxydant dans le cas du persulfate (Tsitonaki *et al.* 2010).

6.1. Comparaison de l'efficacité d'un traitement thermique avant ou pendant oxydation

L'objectif du travail ici effectué est double. D'une part, il s'agit d'évaluer et comparer l'efficacité d'un traitement thermique avant ou pendant oxydation. Il a déjà été montré que ces deux types de traitement thermique augmentaient significativement l'efficacité de l'oxydation chimique des HAP. Cependant, ils n'ont pas encore comparés avec la même terre, et les CAP-O n'ont pas forcément été considérés lors de ces précédentes études. D'autre part, il s'agit également d'évaluer la contribution des trois mécanismes – activation de l'oxydant, augmentation de la cinétique d'oxydation,

augmentation de la disponibilité de la pollution – intervenant dans l'augmentation probable de l'efficacité du procédé global.

Des expériences en batch ont par conséquent été mises en place avec les deux terres CK et UG. Elles combinent l'oxydation chimique à l'aide de permanganate et de persulfate avec un chauffage modéré du sol avant ou pendant oxydation.

Un article scientifique présentant cette partie de la thèse a été publié (Ranc *et al.* 2017).

6.1.1. Protocoles expérimentaux spécifiques à ces expériences

6.1.1.1. *Oxydation chimique*

Le protocole expérimental est résumé sur la Figure 36.a. Les oxydants ont été ajoutés à une dose de 3 DSO_{MOE}. Ils ont ensuite été agités pendant 1 semaine pour le persulfate et 3 mois pour les références et le permanganate, ce dernier étant plus persistant que le persulfate. Des échantillons ont également été collectés au bout de 2 h et d'un mois afin de suivre la cinétique d'oxydation. Certains échantillons ont été réalisés en triplicat afin de mesurer la déviation standard.

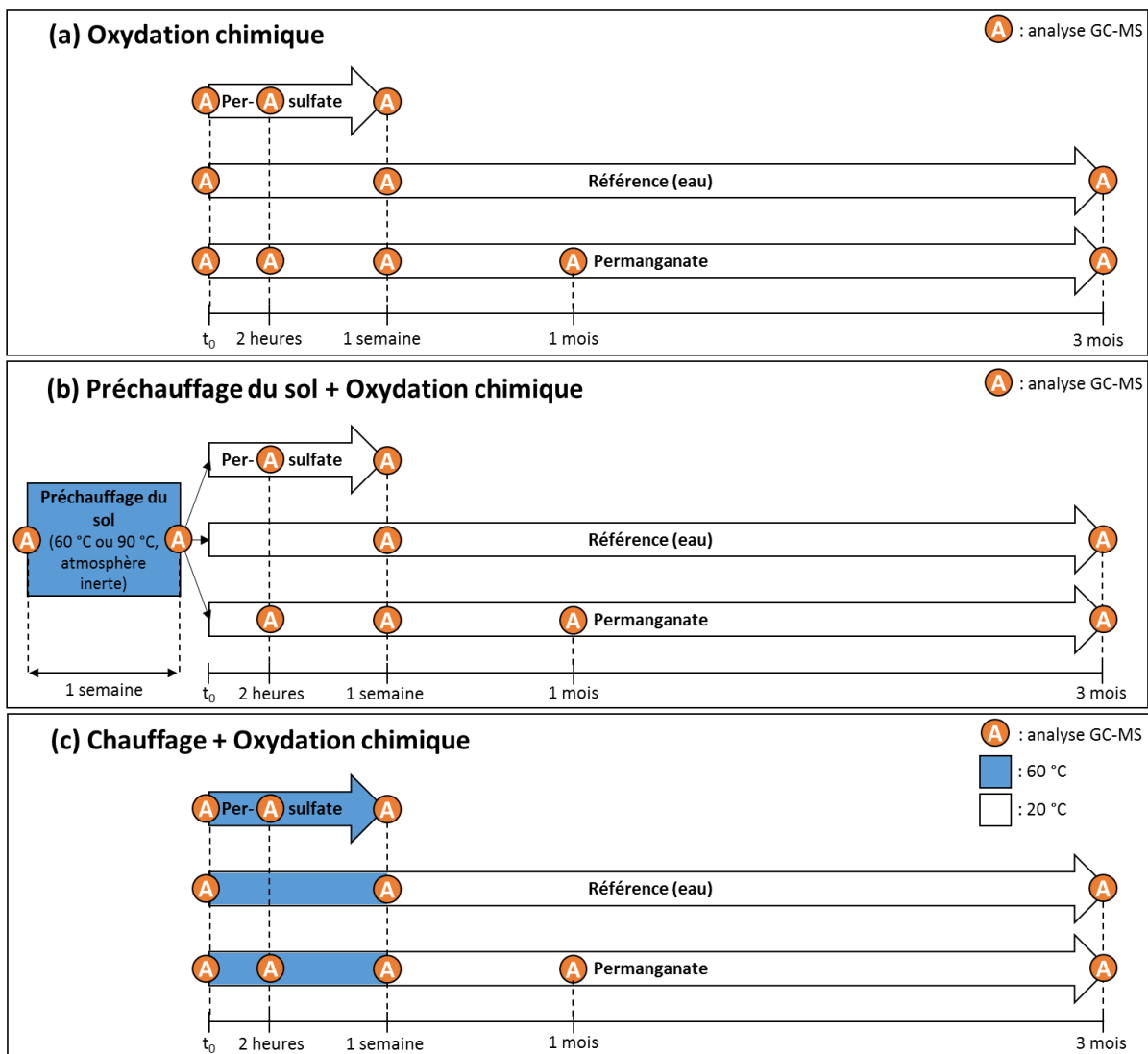


Figure 36 : Description des expériences et des analyses GC-MS réalisées

6.1.1.2. Préchauffage du sol et oxydation chimique

Le protocole expérimental est résumé sur la Figure 36.b. Les échantillons de terre ont d'abord été introduits dans des flacons Schott de 250 mL hermétiquement fermés sous argon afin d'éviter l'oxydation à l'air. Ils ont ensuite été chauffés dans une étuve pendant une semaine à deux températures différentes, 60 et 90 °C. A la fin du préchauffage, une partie des échantillons a été analysée afin de vérifier un potentiel impact du traitement thermique sur la MOE et les CAP. Les oxydations chimiques ont alors été effectuées comme précédemment (cf. III.6.1.1.1).

6.1.1.3. Chauffage et oxydation chimique

Le protocole expérimental est résumé sur la Figure 36.c. Les suspensions ont été agitées à 60 °C pendant 1 h dans un incubateur à température contrôlée (Panasonic MIR-254). Les oxydants ont alors été progressivement ajoutés à une dose de 3 DSO_{MOE} puis les flacons ont été mélangés à 60 °C pendant une semaine. Les oxydations au permanganate ont été maintenues sous agitation à température ambiante (20 °C) pendant 3 mois, et des échantillons ont également été collectés au bout de 2 h et d'un mois afin de suivre la cinétique d'oxydation. Certains échantillons ont été réalisés en triplicat afin de mesurer la déviation standard.

6.1.2. Résultats

6.1.2.1. Effet des traitements sur la MOE

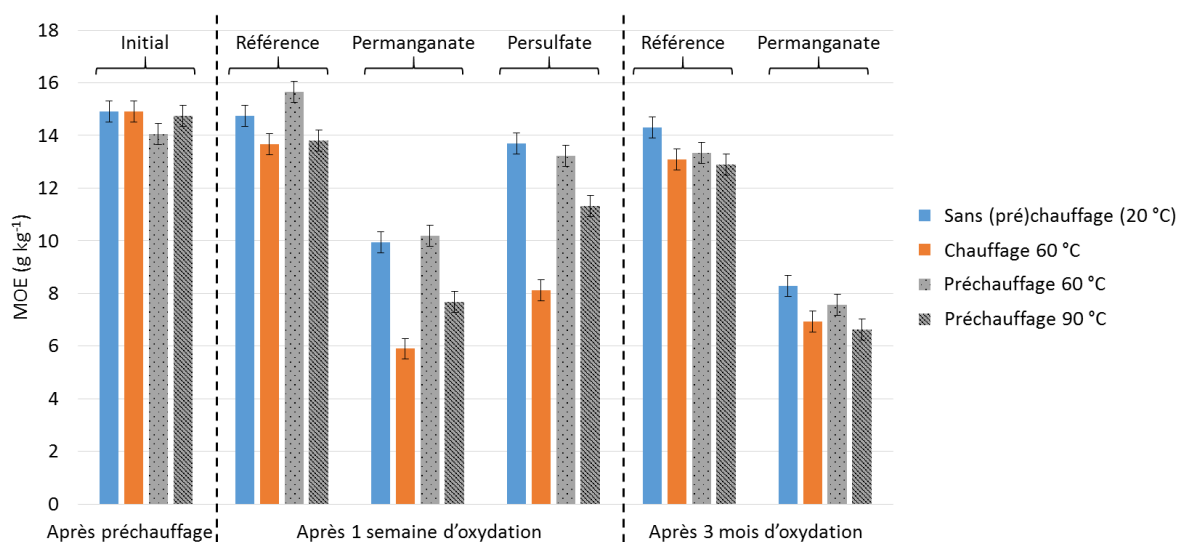


Figure 37 : Teneurs en Matière Organique Extractible (MOE) de la terre CK pour les références (une semaine et trois mois dans l'eau) et les échantillons oxydés à l'aide de permanganate (une semaine et trois mois) et de persulfate (une semaine) avec ou sans (pré)chauffage.

Les barres d'erreur correspondent aux déviations standards.

Les données concernant la terre UG ne sont pas montrées à cause des déviations standards élevées. La cause de ce comportement sera étudiée ultérieurement (cf. III.7.3).

Les oxydations chimiques à 60 °C induisent les plus importantes baisses des teneurs en MOE de la terre CK (Figure 37). Le permanganate est plus efficace que le persulfate, mais la teneur en MOE réaugmente légèrement après une semaine et trois mois d'oxydation (+ 18%).

Le préchauffage induit une légère baisse de la teneur en MOE (6 et 1% à 60 et 90 °C, respectivement). Les oxydations chimiques des terres préchauffées induisent des diminutions plus

importantes des teneurs en MOE que les références et les oxydations des sols non préchauffés, plus particulièrement lorsque le permanganate est combiné à un préchauffage à 90 °C.

6.1.2.2. Effet des traitements sur les CAP

→ 16 HAP US EPA :

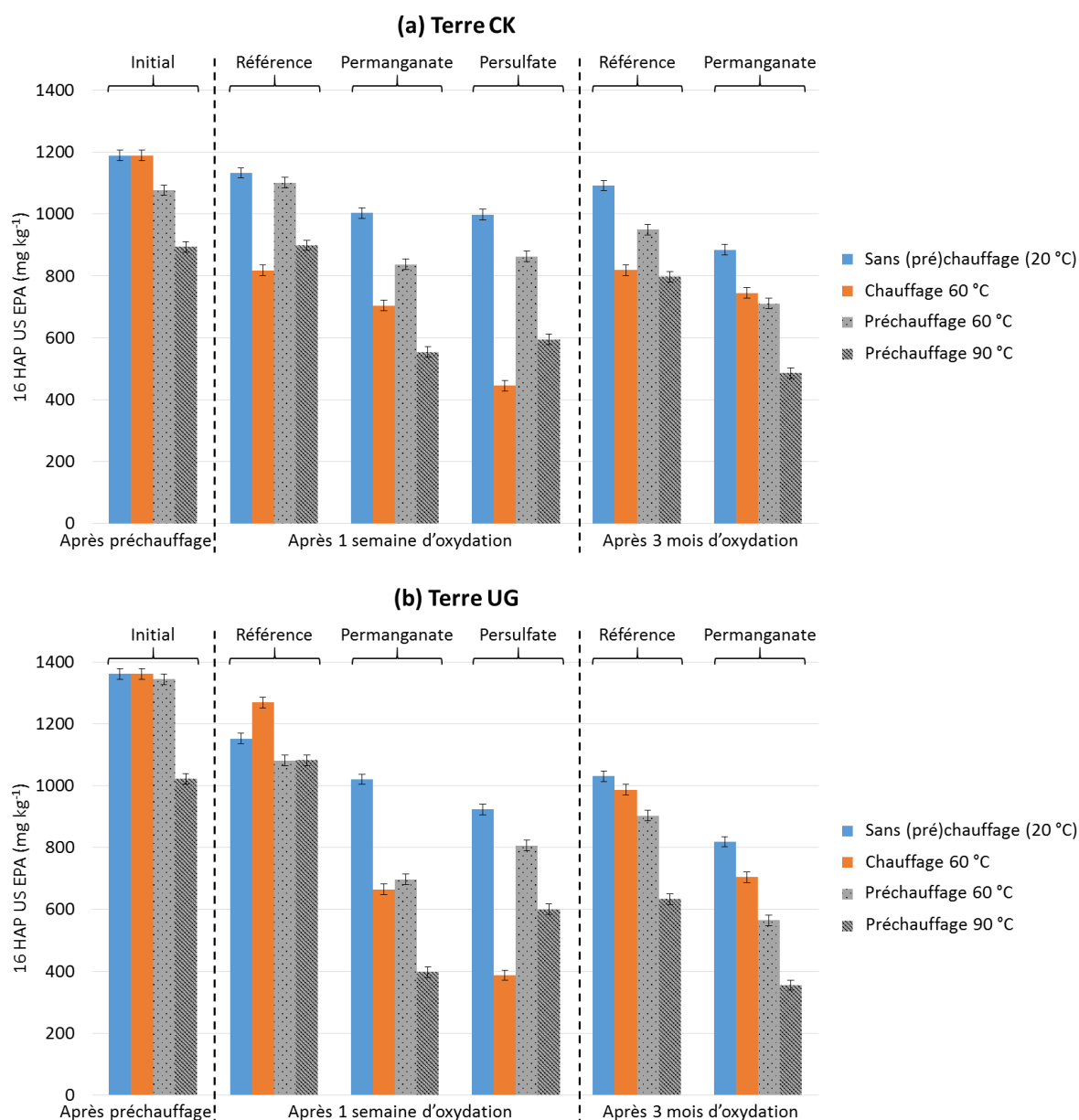


Figure 38 : Concentrations des 16 HAP US EPA dans (a) la terre CK et (b) la terre UG pour les références (une semaine et trois mois dans l'eau) et les échantillons oxydés à l'aide de permanganate (une semaine et trois mois) et de persulfate (une semaine) avec ou sans (pré)chauffage. Les barres d'erreur correspondent aux déviations standards.

Les 16 HAP sont sensiblement plus dégradés dans la terre UG mais le comportement des deux terres est similaire (Figure 38) : les concentrations en HAP diminuent dès qu'un traitement thermique est appliqué, et ce d'autant plus que la température est élevée.

Les deux traitements les plus efficaces sont le persulfate combiné au chauffage du sol à 60 °C et le permanganate combiné au préchauffage du sol à 90 °C. Avec la terre CK, le persulfate avec chauffage

est légèrement plus efficace que le permanganate avec préchauffage, même après 3 mois d'oxydation au permanganate (Figure 38.a). Avec la terre UG, les deux traitements sont équivalents (Figure 38.b).

Les concentrations en HAP dans les références diminuent également mais plus faiblement que dans les échantillons oxydés.

→ 11 CAP-O :

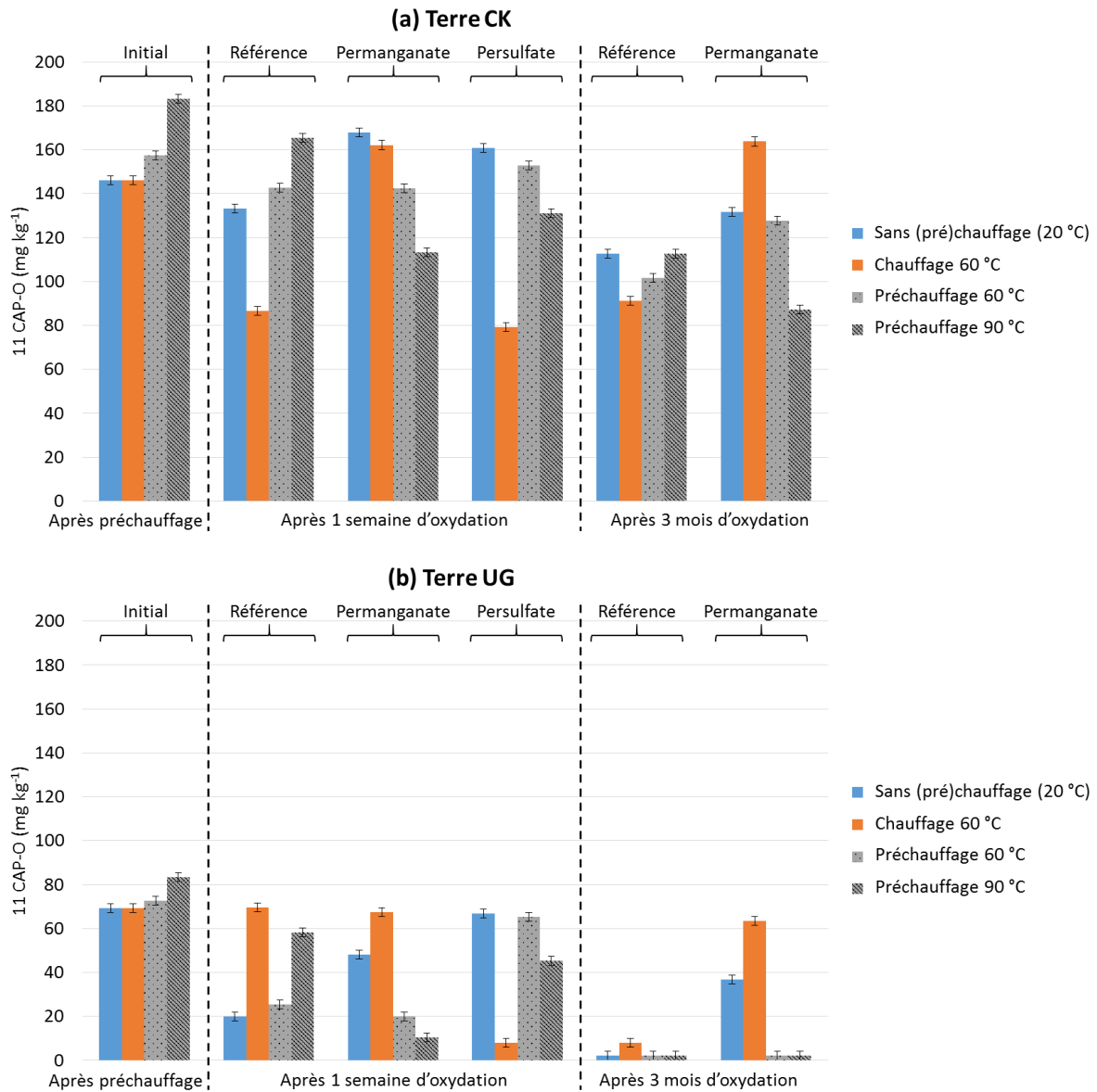


Figure 39 : Concentrations des 11 CAP-O dans (a) la terre CK et (b) la terre UG pour les références (une semaine et trois mois dans l'eau) et les échantillons oxydés à l'aide de permanganate (une semaine et trois mois) et de persulfate (une semaine) avec ou sans (pré)chauffage. Les barres d'erreur correspondent aux déviations standards.

Sans (pré)chauffage, les concentrations en CAP-O diminuent plus dans les références que dans les échantillons oxydés puisque les composés oxygénés sont des sous-produits d'oxydation des HAP (Figure 39). Avec la terre CK, il y a même plus de CAP-O dans les échantillons oxydés depuis une semaine qu'à l'état initial (Figure 39.a).

Quand le chauffage est appliqué pendant l'oxydation, les CAP-O sont plus dégradés avec le persulfate. Avec le permanganate, les concentrations en CAP-O sont plus hautes dans la terre CK et n'ont pas évolué dans la terre UG par rapport à l'état initial (Figure 39.b).

Le comportement des références est différent avec les deux terres. Dans la terre CK, les concentrations en CAP-O diminuent de 40% après une semaine puis se stabilisent. Dans la terre UG, aucun changement n'est observé après une semaine, mais les concentrations en CAP-O diminuent de 88% après trois mois.

Des CAP-O sont formés après préchauffage du sol, surtout à 90 °C. Il en est de même pour les références : les concentrations en CAP-O diminuent légèrement avec le temps mais restent plus élevées dans les échantillons préchauffés à 90 °C. Cependant, les concentrations en CAP-O dans les échantillons préchauffés puis oxydés sont plus faibles après préchauffage à 90 °C qu'à 60 °C. Cette observation confirme une meilleure efficacité de l'oxydation sur des sols préchauffés à plus haute température. Enfin, après préchauffage le permanganate est plus efficace que le persulfate, surtout avec la terre UG.

Par conséquent, les traitements les plus efficaces au vu de la dégradation des CAP-O sont une nouvelle fois le persulfate combiné au chauffage du sol à 60 °C et le permanganate combiné au préchauffage du sol à 90 °C.

6.1.2.3. Corrélation entre MOE, HAP et CAP-O

Les concentrations en MOE et HAP dans la terre CK évoluent de façon similaire quelques que soient les conditions appliquées. La seule exception concerne l'oxydation au permanganate combinée au chauffage à 60 °C. En effet, l'évolution des concentrations en MOE suggère une meilleure efficacité de ce traitement par rapport à l'oxydation au permanganate combinée au préchauffage du sol à 90 °C (Figure 37). Cependant, l'évolution des teneurs en HAP indique le contraire (Figure 38). Cela pourrait être expliqué par la dégradation de composés organiques d'autres natures à haute température. A titre d'exemple, (De Weert *et al.* 2014) ont montré que de plus hautes températures accélèrent l'oxydation par le permanganate de composés organiques naturels sans toutefois impacter celle des contaminants organiques.

L'évolution des concentrations en CAP-O est un indicateur supplémentaire de l'efficacité du traitement. En effet, un traitement menant à une diminution des teneurs en HAP mais à une augmentation des teneurs en CAP-O ne peut pas être considéré comme efficace. Ici, c'est le cas du permanganate combiné au chauffage de la terre CK (Figure 39). Un traitement réellement efficace conduit à une diminution des teneurs en HAP et CAP-O, ce qui confirme l'intérêt du persulfate combiné au chauffage à 60 °C et du permanganate combiné au préchauffage du sol à 90 °C.

Finalement, afin d'évaluer la sélectivité des oxydants, les ratios correspondant aux teneurs en CAP divisées par les teneurs en MOE ont été calculés pour chaque échantillon traité de la terre CK et normalisés par le ratio CAP/MOE de la terre initiale préchauffée ou non (équation 28).

$$Ratio\ normalisé\ CAP/MOE = \frac{\left(\frac{C_{CAP}}{C_{MOE}}\right)_{oxydé}}{\left(\frac{C_{CAP}}{C_{MOE}}\right)_{initial}} \quad (28)$$

Avec :

- C_{CAP} : concentration des 16 HAP US EPA ou des 11 CAP-O de la terre CK [$mg\ kg^{-1}$];
- C_{MOE} : concentration en MOE de la terre CK [$mg\ kg^{-1}$];
- $C_{oxydé}$: concentration de la terre CK traitée ;
- $C_{initial}$: concentration de la terre CK initiale préchauffée ou non.

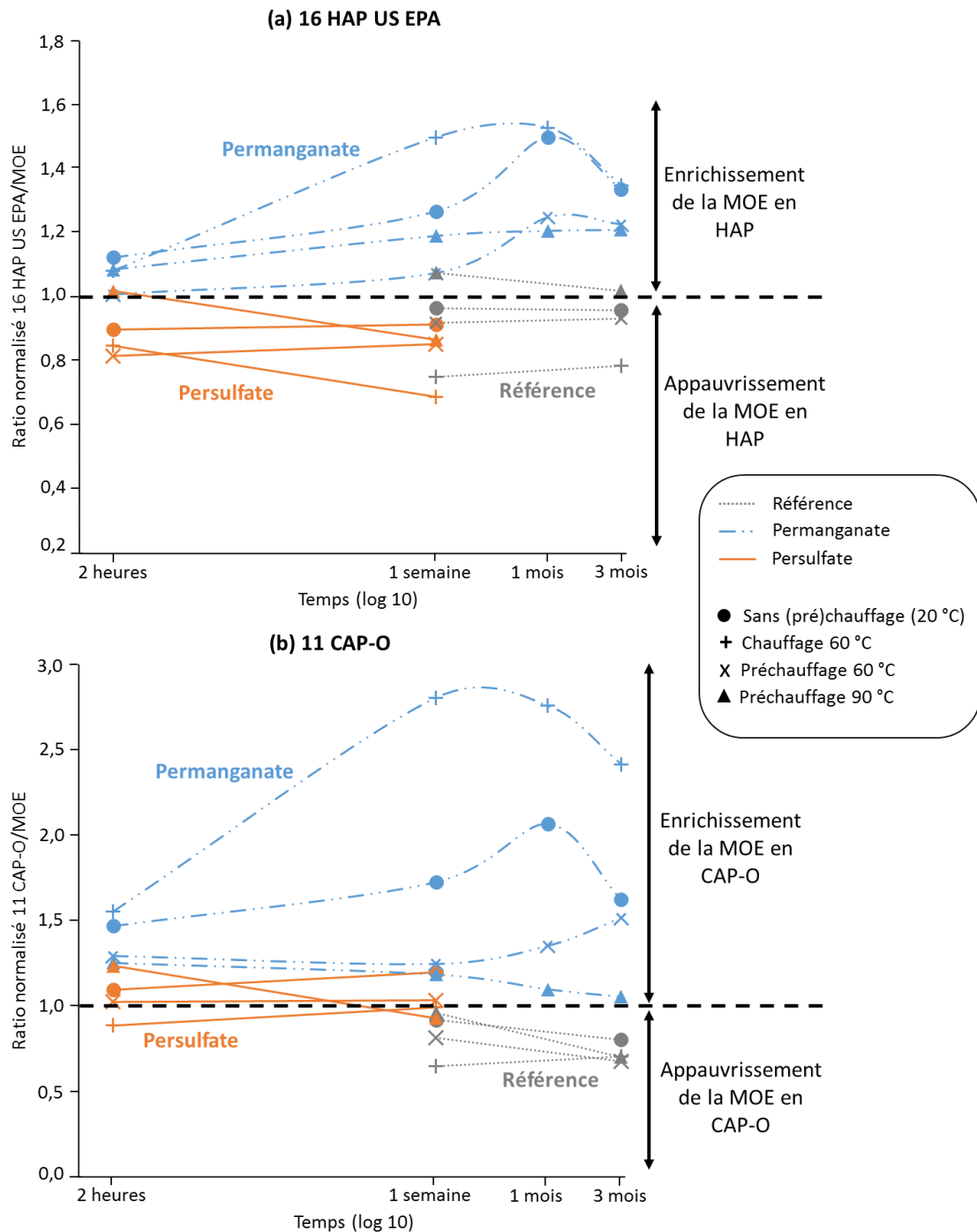


Figure 40 : (a) Ratios normalisés 16 HAP US EPA/MOE et (b) ratios normalisés 11 CAP-O/MOE dans la terre CK pour les références et les échantillons oxydés à l'aide du permanganate et du persulfate en fonction du temps.

Un ratio correspond à la concentration en CAP divisée par la concentration en MOE d'un échantillon, le tout ensuite normalisé par le ratio CAP/MOE de la terre initiale préchauffée ou non (équation 28).

Les résultats obtenus pour les 16 HAP et les 11 CAP-O suivent la même tendance (Figure 40). Les oxydations au permanganate mènent à un enrichissement de la MOE en CAP, surtout lorsque la terre est oxydée à 60 °C. Le permanganate dégrade donc plus les autres composés organiques constituant la MOE que les CAP analysés, ce qui est cohérent avec les observations précédentes. Au contraire, les oxydations au persulfate mènent à un appauvrissement limité de la MOE en HAP, et n'affectent pas

de manière significative les CAP-O. Enfin, un léger appauvrissement de la MOE en CAP est observé dans les références.

6.1.3. Discussion

6.1.3.1. Effet du prétraitement thermique

Le prétraitement thermique mène à une dégradation de la MOE et des HAP, à une formation de CAP-O et à une diminution du ratio LMW/HMW, et ce d'autant plus que la température de préchauffage est élevée. Ces observations, déjà constatées dans d'autres travaux mais dans une moindre mesure (Biache *et al.* 2015a; Usman *et al.* 2016a), indiquent que deux phénomènes ont probablement eu lieu lors du préchauffage malgré les précautions prises : i) l'oxydation à l'air des HAP (Biache *et al.* 2014b), et ii) la volatilisation des HAP, surtout les HAP légers (Usman *et al.* 2016a).

Afin d'évaluer si le préchauffage améliore réellement l'efficacité de l'oxydation chimique en augmentant la disponibilité de la pollution, il semble important de prendre en compte cette perte initiale de HAP. Pour ce faire, des taux de dégradation des 16 HAP ont été calculés en normalisant la concentration en HAP après oxydation par la concentration en HAP après préchauffage selon l'équation (29) suivante :

$$\text{Dégradation 16 HAP US EPA après préchauffage (\%)} = \left[1 - \frac{C_{\text{oxydé}}}{C_{\text{préchauffé}}} \right] \times 100 \quad (29)$$

Avec :

- $C_{\text{préchauffé}}$: concentration des 16 HAP US EPA [mg kg^{-1}] après préchauffage à 60 ou 90 °C. Quand aucun préchauffage n'a été effectué, il s'agit de la concentration initiale en 16 HAP dans le sol ;
- $C_{\text{oxydé}}$: concentration des 16 HAP US EPA [mg kg^{-1}] après oxydation des sols préchauffés à 60 ou 90 °C, respectivement.

Pour les deux terres et les deux oxydants, augmenter la température de préchauffage accroît la dégradation des 16 HAP (Figure 41) : le traitement le plus efficace est le préchauffage du sol à 90 °C suivi de l'oxydation chimique. Ce comportement a déjà été reporté dans une étude traitant de l'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène de deux sols contaminés par des HAP préchauffés ou non (Usman *et al.* 2016a). L'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène de trois sols contaminés par des HAP a aussi été plus efficace sur les sols préchauffés que non préchauffés, mais aucune variation significative n'a été observée avec le permanganate (Biache *et al.* 2015a).

La terre CK préchauffée à 60 °C puis oxydée n'est que légèrement mieux dégradée que la terre uniquement oxydée (20 °C). En revanche, pour la terre UG le préchauffage à 60 °C suivi de l'oxydation mène à des dégradations proches de celles des échantillons préchauffés à 90 °C puis oxydés.

La cinétique d'oxydation est rapide : une grande partie des HAP sont dégradés au bout de 2 h d'oxydation, puis la dégradation continue lentement. Elle ralentit encore après 1 m d'oxydation au permanganate sur les sols préchauffés à 90 °C. Des tentatives de détermination de lois cinétiques d'ordre 0, 1 ou 2 ont été effectuées en considérant que l'oxydant était présent en excès dans le milieu réactionnel, *i.e.* que sa concentration était constante. Elles se sont toutefois révélées infructueuses.

En ce qui concerne les références, quasiment aucune dégradation des HAP n'a lieu dans la terre CK (Figure 41.a). En revanche, dans la terre UG la dégradation augmente avec l'augmentation de la température de préchauffage après trois mois d'oxydation, malgré l'absence d'oxydant (Figure 41.b).

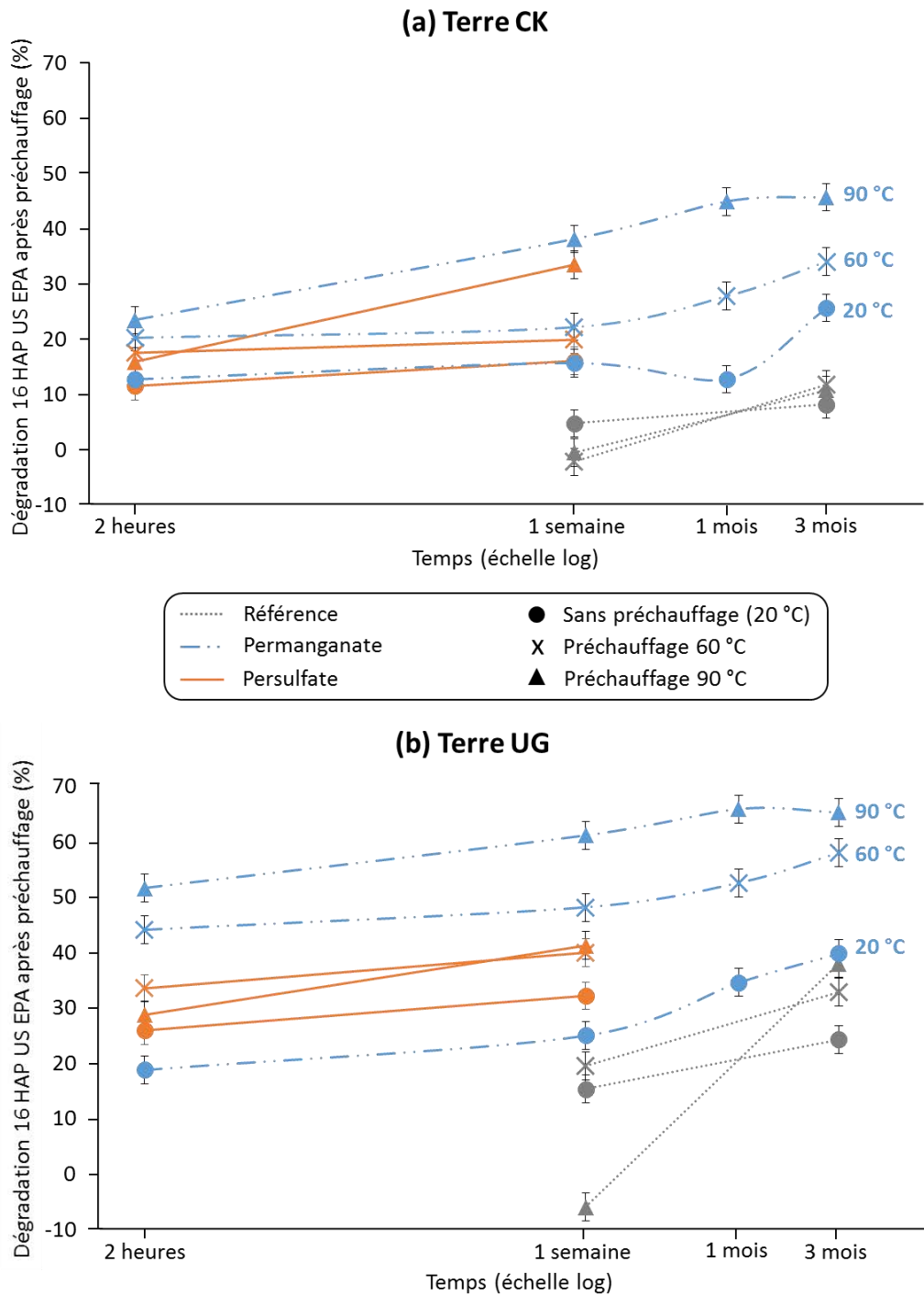


Figure 41 : Dégradation des 16 HAP US EPA après préchauffage des terres (a) CK et (b) UG pour les références et les échantillons oxydés à l'aide de permanganate et de persulfate en fonction du temps. Les pourcentages correspondent aux taux de dégradation des HAP dans les sols après oxydation par rapport aux sols préchauffés ou non préchauffés (équation 29). Les barres d'erreur correspondent aux déviations standards.

6.1.3.2. Effet du chauffage pendant l'oxydation

Le chauffage du sol avant oxydation modifie la disponibilité des HAP (Usman *et al.* 2016a), alors que le chauffage pendant oxydation modifie également la cinétique d'oxydation et active le persulfate. Par exemple, dans deux études traitant de l'oxydation au persulfate de sols contaminés par des HAP,

la dégradation des HAP a augmenté de 70 à 99% (Zhao *et al.* 2013) et de 81 à 87% (Liao *et al.* 2014) entre le persulfate non activé et le persulfate chauffé à 60 °C, respectivement.

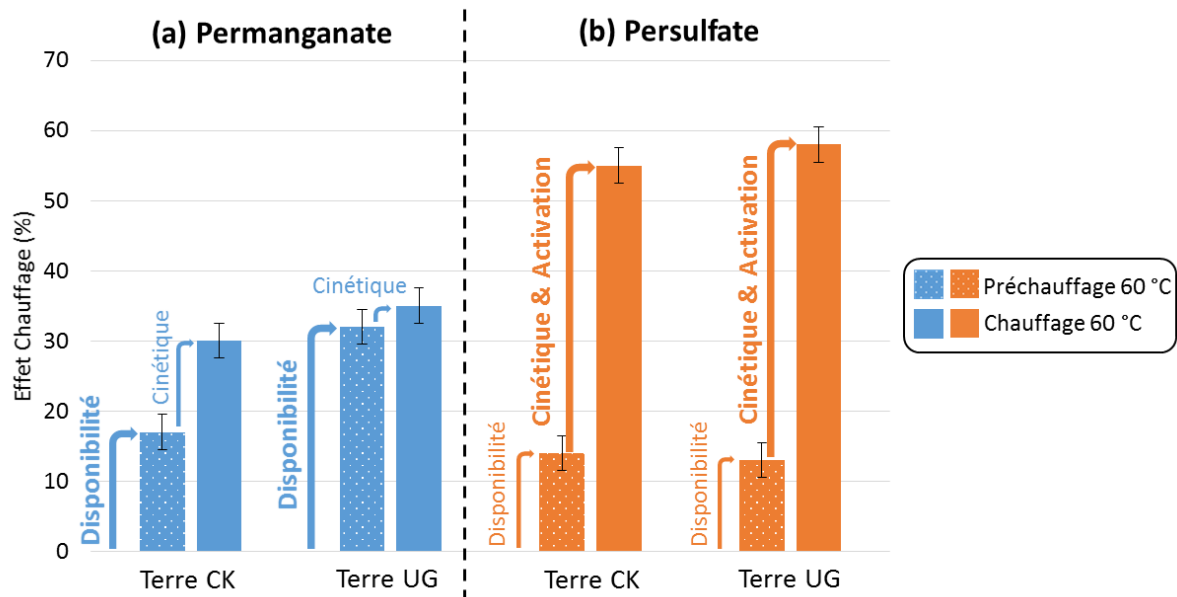


Figure 42 : Effet Chauffage sur les terres CK et UG observé sur les échantillons oxydés (a) au permanganate et (b) au persulfate après préchauffage du sol à 60 °C avant oxydation à 20 °C ou après oxydation à 60 °C. Les pourcentages correspondent aux taux de dégradation des HAP dans les sols (pré)chauffés à 60 °C et oxydés par rapport aux sols non (pré)chauffés et oxydés (équation 30). Les barres d'erreur correspondent aux déviations standards.

Afin d'évaluer la contribution de ces trois effets à la dégradation des HAP, la terre a été chauffée à 60 °C avant et pendant oxydation au permanganate et au persulfate. Les dégradations obtenues ont été comparées à celles des oxydations à 20 °C à l'aide de l'équation (30) :

$$\text{Effet Chauffage (\%)} = \left[1 - \frac{C_{\text{oxydé},60^{\circ}\text{C}}}{C_{\text{oxydé},20^{\circ}\text{C}}} \right] \times 100 \quad (30)$$

Avec :

- $C_{\text{oxydé},60^{\circ}\text{C}}$: concentration des 16 HAP US EPA [mg kg^{-1}] après oxydation au permanganate ou au persulfate avec traitement thermique à 60 °C (préchauffage ou chauffage) ;
- $C_{\text{oxydé},20^{\circ}\text{C}}$: concentration des 16 HAP US EPA [mg kg^{-1}] après oxydation au permanganate ou au persulfate à 20 °C et sans préchauffage.

Après une semaine d'oxydation, le préchauffage du sol à 60 °C avant oxydation est effectivement moins efficace que les oxydations menées à 60 °C (Figure 42). Ces dernières i) augmentent la cinétique d'oxydation du permanganate, et ii) augmentent la cinétique d'oxydation et activent le persulfate. Plus précisément :

- avec le permanganate (Figure 42.a), l'augmentation de la disponibilité des HAP est l'effet prédominant (+ 17% et + 32% pour les terres CK et UG, respectivement) par rapport à l'augmentation de la cinétique d'oxydation (+ 13% et 3%), surtout pour la terre UG ;
- avec le persulfate (Figure 42.b), les effets cinétique et activateur sont trois fois plus importants (+ 41% et + 45% pour les terres CK et UG, respectivement) que l'effet disponibilité (+ 14% et + 13%). De plus, au vue des dégradations nettement supérieures obtenues avec le persulfate chauffé, l'effet activateur est encore plus prédominant que l'effet cinétique.

6.1.3.3. Biodégradation dans les références

Les résultats précédents indiquent une dégradation légère des CAP dans les références, malgré l'absence d'oxydant. Afin de déterminer si l'origine de cette dégradation est biologique, l'évolution des ratios LMW/HMW et Ant/(Ant + Phe) a été évaluée. En effet, dans les sols contaminés par les HAP, les HAP lourds (HMW) sont plus récalcitrants à la biodégradation que les HAP légers (LMW) (Haritash and Kaushik 2009). De même, l'anthracène (Ant) et le phénanthrène (Phe) sont isomères, mais l'anthracène est plus récalcitrant à la biodégradation que le phénanthrène (Biache *et al.* 2014c). Par conséquent, le ratio LMW/HMW diminue et le ratio Ant/(Ant + Phe) augmente en cas de biodégradation, ce qui a déjà souvent été observé (Bezza and Nkhalambayausi Chirwa 2016; Biache *et al.* 2017b; Chen *et al.* 2016b; Garcia-Delgado *et al.* 2015; Winquist *et al.* 2014).

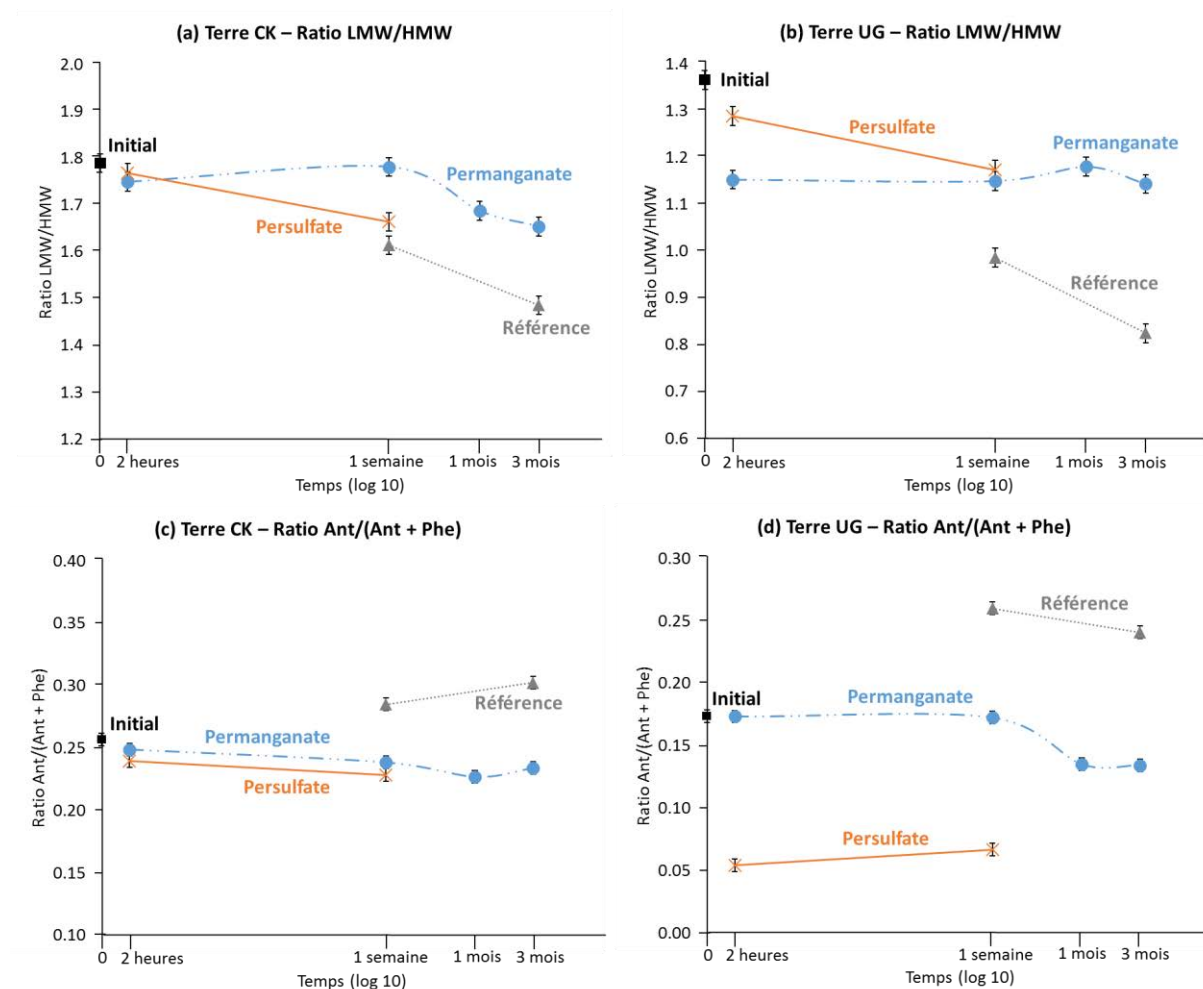


Figure 43 : Ratios LMW/HMW (a. terre CK et b. terre UG) et ratios Ant/(Ant + Phe) (c. terre CK et d. terre UG) des états initiaux, des références et des échantillons oxydés à l'aide de permanganate et de persulfate à 20 °C en fonction du temps (Ant : concentration massique en anthracène ; Phe ; concentration massique en phénanthrène ; (Ant + Phe) : somme des concentrations massiques en anthracène et phénanthrène).

Les barres d'erreur correspondent aux déviations standards.

Les mêmes tendances sont observées dans les terres CK et UG traitées à 20 °C : les ratios LMW/HMW sont plus faibles (Figure 43.a et b) et les ratios Ant/(Ant + Phe) plus élevés (Figure 43.c et d) dans les références que dans les échantillons oxydés. Par conséquent, de la biodégradation a probablement lieu dans les références.

De plus, les références de la terre CK sont moins biodégradées que celles de la terre UG (8% et 24% de dégradation des HAP après trois mois de traitement, respectivement). Les HAP présents dans la terre CK sont par conséquent moins (bio)disponibles que ceux de la terre UG, ce qui est cohérent avec les plus faibles dégradations observées dans les échantillons oxydés de la terre CK.

6.1.4. Conclusions

L'augmentation de température avant ou pendant oxydation chimique améliore de manière significative l'efficacité du traitement. Chauffer avant oxydation augmente la disponibilité des CAP, alors que chauffer pendant oxydation augmente également la cinétique d'oxydation des deux oxydants et active le persulfate. Deux traitements sont particulièrement efficaces : i) l'application de permanganate sur les terres préalablement préchauffées à 90 °C, et ii) l'application de persulfate sur les terres chauffées à 60 °C le temps de l'oxydation. A disponibilité égale des CAP dans un sol, le permanganate est plus efficace que le persulfate. Cependant, l'activation thermique du persulfate lui permet d'être efficace à des températures plus basses.

6.2. Optimisation du traitement thermique

Les expériences précédentes couplant l'oxydation chimique à un traitement thermique ont permis de doubler l'abattement des HAP dans les deux terres. Les paramètres d'oxydation ont déjà été étudiés (cf. III.4), au contraire de ceux du traitement thermique qui ont été arbitrairement fixés. Or, l'optimisation de ces paramètres est indispensable d'un point de vue environnemental et économique. C'est pourquoi différentes études sont menées ici en vue de mieux comprendre :

- l'influence de la durée du préchauffage à 90 °C des terres avant oxydation au permanganate,
- l'influence de la température de chauffage lors de l'oxydation au persulfate,
- l'influence de la durée de chauffage lors de l'oxydation au persulfate.

6.2.1. Influence de la durée du préchauffage à 90 °C des terres avant oxydation au permanganate

6.2.1.1. *Protocole expérimental spécifique à ces expériences*

Comme précédemment (cf. III.6.1.1.2), les échantillons de terres ont d'abord été placés sous argon et chauffés dans une étuve à 90 °C pendant 1, 3, 7 ou 14 j. A la fin du préchauffage, une partie des échantillons a été analysée et les oxydations chimiques ont été effectuées de la même manière que précédemment (cf. III.6.1.1.1).

6.2.1.2. *Résultats*

→ Effet de la durée du préchauffage sur la MOE de la terre CK :

Les teneurs en MOE diminuent dès le premier jour de préchauffage puis se stabilisent (Figure 44). Les dégradations dans les échantillons initiaux et références sont de l'ordre de 10%, alors que celles dans les échantillons oxydés au permanganate varient de 28 à 45%. L'influence du préchauffage sur les teneurs en MOE, quelle que soit sa durée, reste donc limitée.

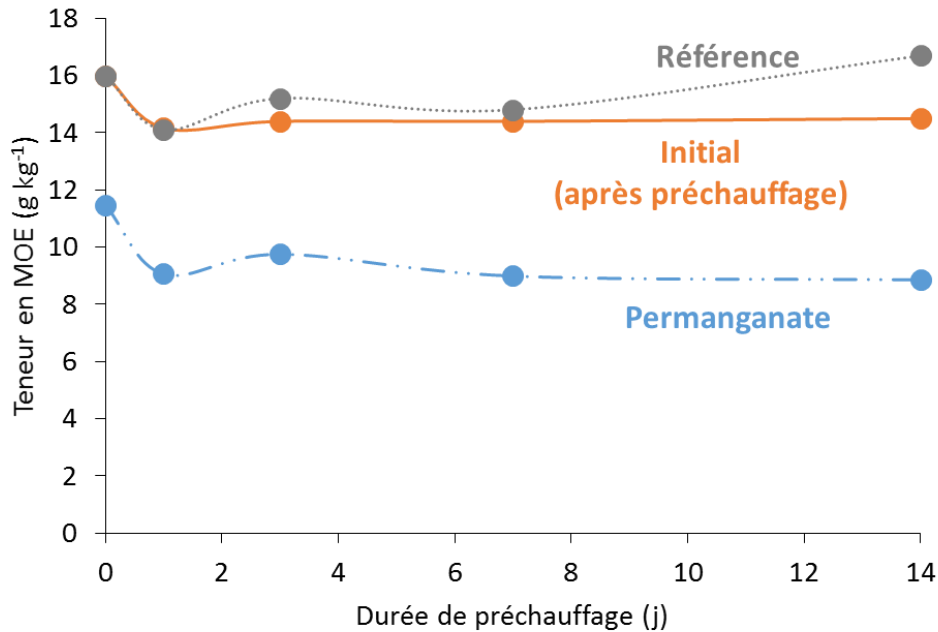


Figure 44 : Teneur en Matière Organique Extractible (MOE) de la terre CK pour les échantillons initiaux (préchauffés uniquement), références (eau) et oxydés à l'aide de permanganate en fonction de la durée de préchauffage à 90 °C

→ Effet de la durée du préchauffage sur les CAP :

La dégradation des CAP est ici évaluée par rapport aux teneurs en CAP des sols préchauffés pendant la même durée (équation 31) :

$$\text{Dégradation des CAP (\%)} = \left[1 - \frac{C_{\text{précht \& ox}}}{C_{\text{précht}}} \right] \times 100 \quad (31)$$

Avec :

- $C_{\text{précht}}$: concentration des CAP [mg kg^{-1}] après préchauffage 90 °C pendant un temps « t » ;
- $C_{\text{précht \& ox}}$: concentration des CAP [mg kg^{-1}] après oxydation des sols préchauffés à 90 °C pendant un temps « t ».

De manière similaire à la MOE, la dégradation des CAP dans les échantillons oxydés au permanganate augmente nettement dès le premier jour de préchauffage (Figure 45). Dans la terre CK, elle continue d'augmenter légèrement jusqu'à 7 j de préchauffage puis se stabilise (Figure 45.a). Dans la terre UG, la dégradation des 16 HAP est maximale dès le premier jour de préchauffage, alors que la dégradation des 11 CAP-O continue d'augmenter avec la durée de préchauffage (Figure 45.b). De plus, les dégradations sont plus faibles avec la terre CK (HAP : 44% ; CAP-O : 40%) qu'avec la terre UG (HAP : 69% ; CAP-O : 79%). Ces résultats confirment une nouvelle fois que la terre CK est nettement plus récalcitrante à la dégradation que la terre UG.

Au contraire, une formation de CAP est observée dans les références de la terre CK dès qu'un préchauffage est effectué. Une hypothèse pouvant expliquer ce comportement est que le préchauffage a provoqué i) la désorption de CAP jusqu'alors non extractibles, et/ou ii) le craquage thermique de composés organiques lourds en CAP. Ces CAP ne sont ensuite pas dégradés dans l'eau, ce qui expliquerait l'augmentation des teneurs observée. Dans la terre UG, seule une légère augmentation de la dégradation des CAP-O est observée dans les références.

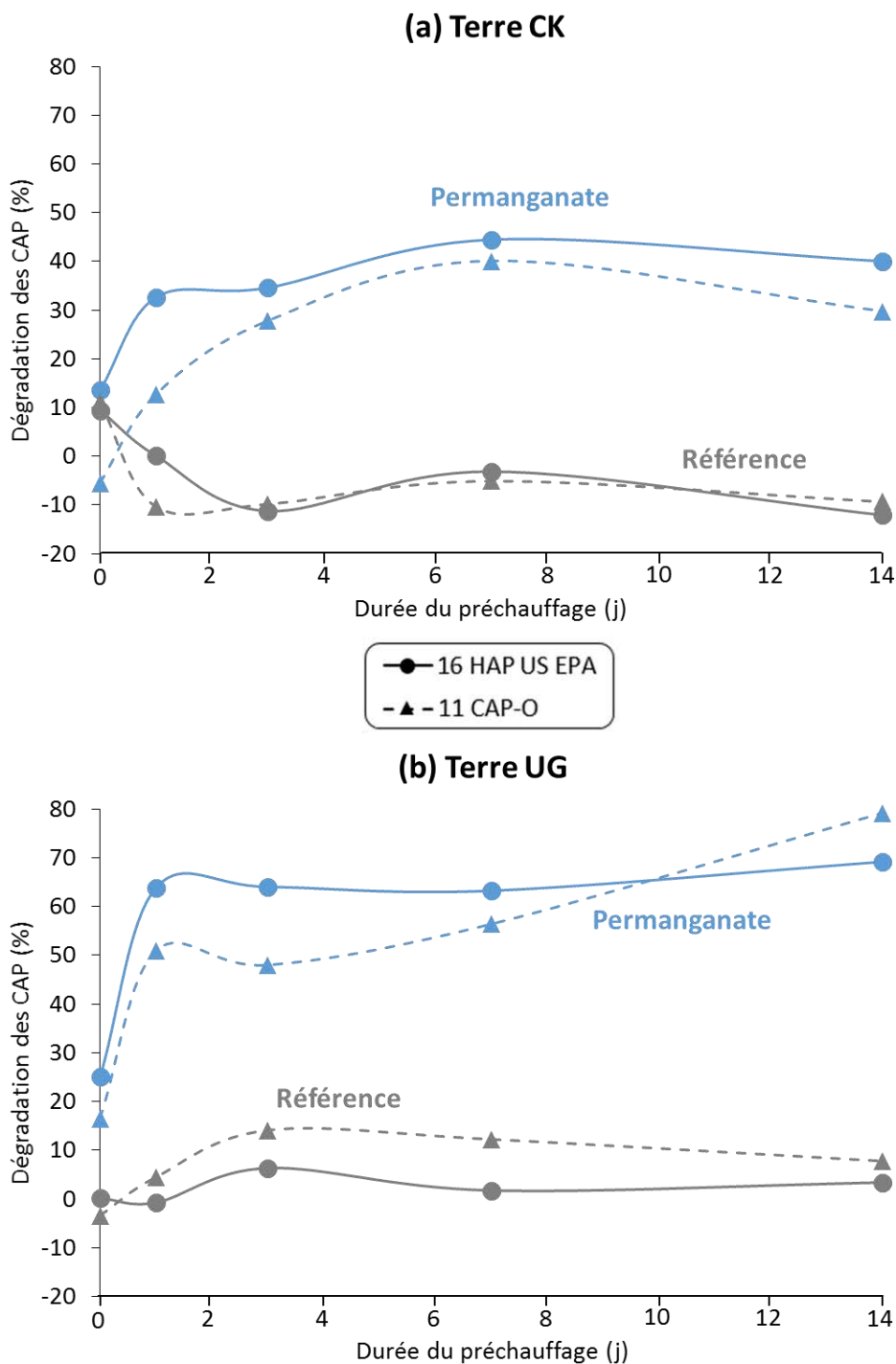


Figure 45 : Dégradation des CAP dans (a) la terre CK et (b) la terre UG pour les références et les échantillons oxydés à l'aide de permanganate en fonction de la durée de préchauffage à 90 °C. Les pourcentages correspondent aux taux de dégradation des CAP dans les sols après oxydation par rapport aux sols préchauffés (équation 31).

6.2.1.3. Conclusions

De manière générale, le préchauffage des sols avant oxydation a une influence positive sur la dégradation des CAP. Les durées de préchauffage varient de 1 à 14 j. Les résultats indiquent qu'une faible durée de préchauffage, *e.g.* 1 j, suffit à nettement augmenter l'efficacité de l'oxydation au permanganate, plus particulièrement pour la terre UG. Au-delà, la dégradation continue légèrement d'augmenter voire se stabilise.

6.2.2. Influence de la température de chauffage lors de l'oxydation au persulfate

6.2.2.1. *Protocole expérimental spécifique à ces expériences*

Comme précédemment (cf. III.6.1.1.3), le persulfate de sodium a été progressivement ajouté à une dose de 3 DSO_{MOE} puis les flacons ont été mélangés à 28, 44 ou 60 °C. La durée d'oxydation a été fixée à 7j.

6.2.2.2. *Résultats*

→ Effet de la température de chauffage sur la MOE de la terre CK :

L'augmentation de la température de chauffage a une influence significative sur la dégradation de la MOE de la terre CK par le persulfate. En effet, à 28 °C aucune dégradation n'a lieu, atteint 26% à 44 °C et est doublée à 60 °C puisqu'elle atteint 48%.

Aucune dégradation significative de la MOE n'a été observée dans les échantillons références.

→ Effet de la température de chauffage sur les CAP :

Les tendances observées sur la MOE de la terre CK se confirment sur les CAP (Figure 46.a). En effet, la dégradation des 16 HAP pour les échantillons oxydés au persulfate passe de 13% à 28 °C à 56% à 60 °C. De même, à 28 °C une légère formation de CAP-O est observée, alors qu'à 60 °C leur dégradation atteint 42%. Les CAP dans les échantillons références de la terre CK sont plus faiblement impactés par la température de chauffage : la dégradation des 16 HAP reste inférieure à 15%, alors que celle des 11 CAP-O atteint un maximum de 26% à 44°C.

La dégradation des CAP augmente également avec la température de chauffage dans les échantillons de terre UG oxydés au persulfate (Figure 46.b). Cette dégradation est une nouvelle fois nettement supérieure dans la terre UG par rapport à la terre CK : à 60 °C elle atteint 68 et 100% pour les 16 HAP et les 11 CAP-O, respectivement. Le comportement des échantillons références est, quant à lui, opposé puisque la dégradation des CAP a tendance à diminuer avec l'augmentation de la température de chauffage. Les 16 HAP restent toutefois faiblement dégradés (16% maximum) et jusqu'à 66% des 11 CAP-O sont dégradés. Cette dernière observation est en partie expliquée par les faibles teneurs initiales en CAP-O de la terre UG (Tableau 10).

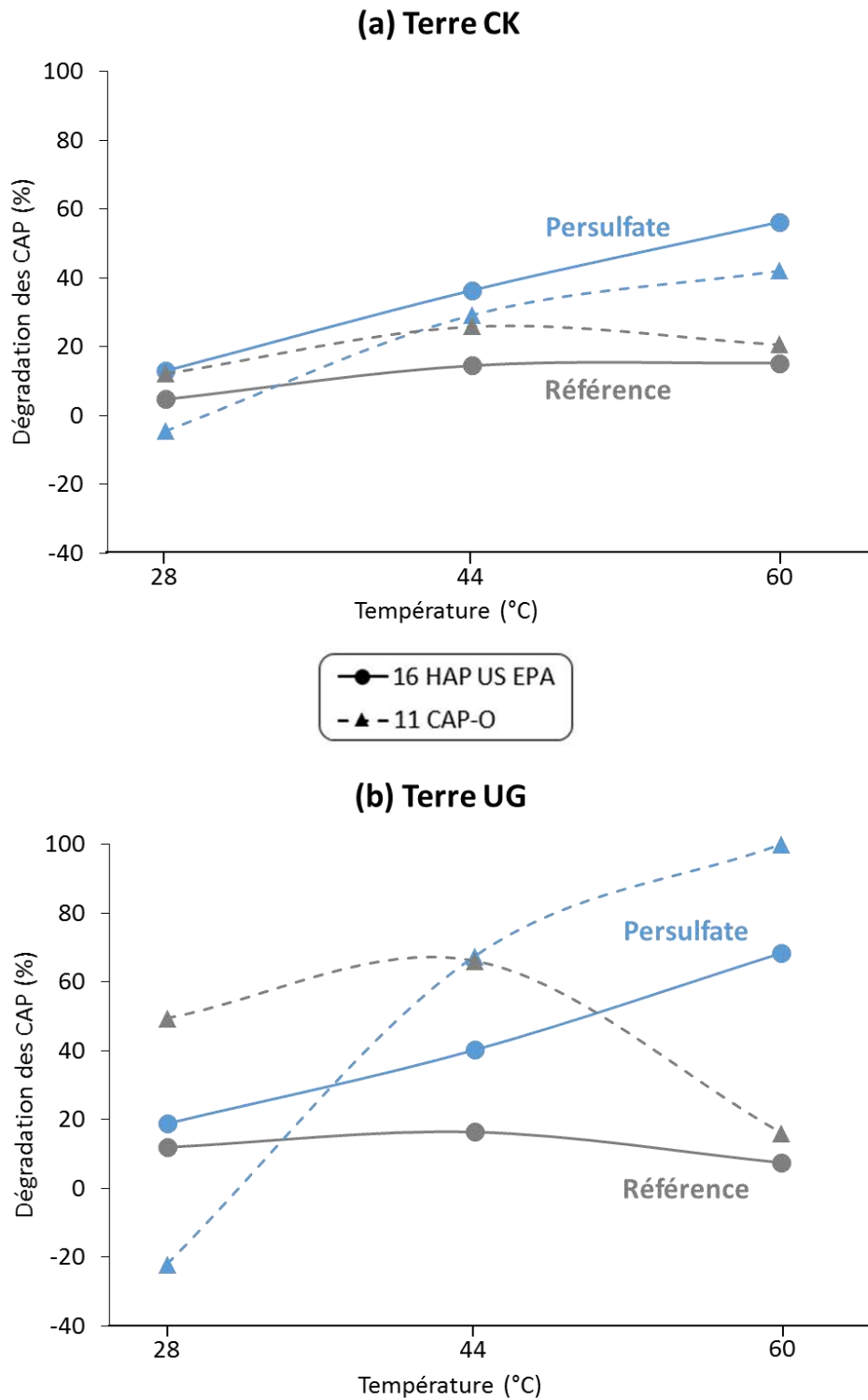


Figure 46 : Dégradation des CAP dans (a) la terre CK et (b) la terre UG pour les références et les échantillons oxydés pendant 7 j à l'aide de persulfate en fonction de la température de chauffage. Les pourcentages correspondent aux taux de dégradation des CAP dans les terres après oxydation par rapport aux états initiaux.

6.2.2.3. Conclusions

L'augmentation de la température de chauffage a une influence très positive sur la dégradation de la MOE et des CAP par le persulfate dans les deux terres étudiées :

- à 28 °C, peu de dégradation est observée,

- à 44 °C, la dégradation est globalement doublée,
- à 60 °C, la dégradation continue d'augmenter de manière significative.

Il apparaît donc crucial de maintenir des températures élevées pour le traitement au persulfate thermiquement activé.

6.2.3. Influence de la durée de chauffage lors de l'oxydation au persulfate

6.2.3.1. Protocole expérimental spécifique à ces expériences

Comme précédemment (*cf.* III.6.1.1.3), le persulfate a été progressivement ajouté à une dose de 3 DSO_{MOE} puis les flacons ont été agités à 60 °C pendant 3, 10, 20 ou 30 j. Les flacons chauffés pendant 3, 10 ou 20 j ont ensuite été maintenues sous agitation à température ambiante (20 °C) pendant 27, 20 ou 10 j respectivement afin d'aboutir à une durée totale de traitement de 30 j. Des oxydations ont également été réalisées à température ambiante (20 °C) pendant 30 j.

6.2.3.2. Résultats

→ Effet de la durée de chauffage sur la MOE de la terre CK :

L'absence de chauffage pendant l'oxydation au persulfate aboutit à une dégradation non significative de la MOE de la terre CK. La dégradation atteint 26% suite à 3 j de chauffage, puis se stabilise à 50% à partir de 10 j de chauffage.

Aucune dégradation significative de la MOE n'a été observée dans les échantillons références.

→ Effet de la durée de chauffage sur les CAP :

Les HAP et CAP-O ont un comportement similaire avec chacune des deux terres (Figure 47).

Avec la terre CK, la dégradation des CAP augmente nettement dès 3 j d'oxydation chauffée puis se stabilise aux alentours de 65% (Figure 47.a). La dégradation atteint un maximum de 34% dans les échantillons références, mais aucune tendance notable n'est observable.

Avec la terre UG, la dégradation des CAP augmente également nettement dès 3 j d'oxydation chauffée puis se stabilise aux alentours de 70 et 90% pour les 16 HAP et les 11 CAP-O, respectivement (Figure 47.b). A l'inverse, la dégradation des CAP dans les échantillons références a tendance à diminuer. Une formation de CAP-O est même observable et est de plus en plus importante avec l'augmentation de la durée de chauffage : elle atteint 35% après 30 jours de chauffage. Cette production de métabolites oxygénés pourrait être liée à une promotion de la biodégradation des HAP par i) une température plus élevée, qui diminue les coefficients de partage sol-eau des HAP et augmente donc leur dissolution dans l'eau (Feitkenhauer *et al.* 2003; Haritash and Kaushik 2009; Viamajala *et al.* 2007), et ii) la teneur élevée en minéraux argileux de la terre UG (*cf.* III.2.3.3), ces derniers formant un biofilm permettant aux microorganismes de dégrader plus facilement les contaminants adsorbés à leur surface (Biswas *et al.* 2015).

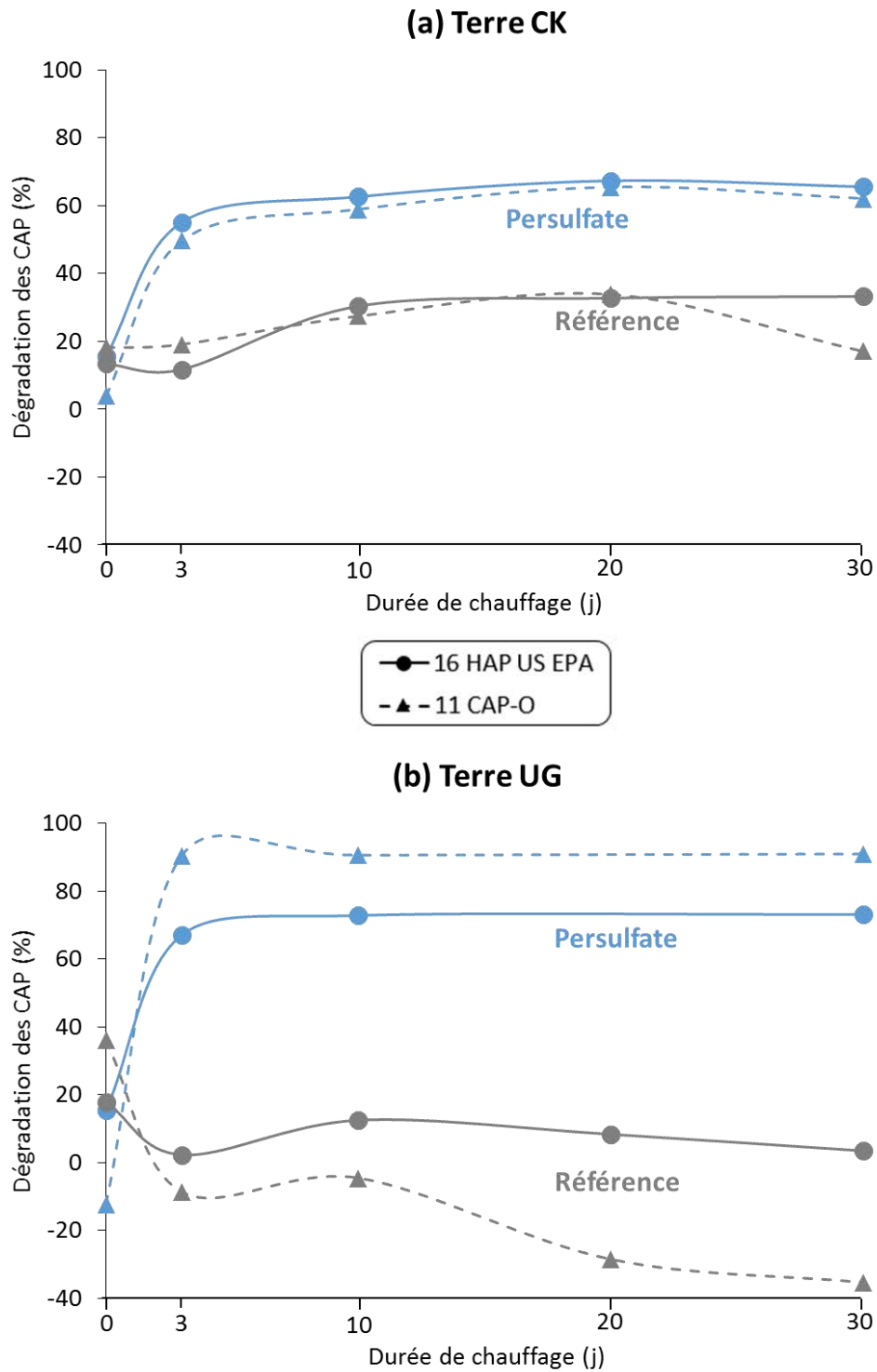


Figure 47 : Dégradation des CAP dans (a) la terre CK et (b) la terre UG pour les références et les échantillons oxydés à l'aide de persulfate en fonction de la durée de chauffage à 60 °C. Les pourcentages correspondent aux taux de dégradation des CAP dans les sols après oxydation par rapport aux sols initiaux. L'échantillon de terre UG oxydé pendant 30 j et chauffé pendant les vingt premiers jours a été retiré, probablement à cause d'une interaction entre les étalons internes utilisés en GC-MS et l'échantillon qui a empêché la quantification des CAP.

6.2.3.3. Conclusions

L'oxydation au persulfate combinée à une faible durée de chauffage à 60 °C, *i.e.* 3 j ici, suffit à quasiment tripler la dégradation des polluants organiques présents dans les deux terres.

Cette dégradation cesse d'augmenter au bout de 10 j de chauffage. Ceci peut être dû à une consommation totale du persulfate ou à la dégradation de la totalité des composés dégradables avec ce procédé.

Pour limiter cette potentielle décomposition excessive des radicaux sulfates entre eux, une solution serait d'effectuer des ajouts séquentiels de persulfate afin de diminuer la concentration des radicaux dans le milieu réactionnel.

7. Compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation chimique de sols contaminés par des CAP

Les séries d'expériences présentées précédemment avaient comme principal objectif de déterminer les conditions optimales de traitement permettant une dégradation maximale des CAP dans les sols industriels. Au cours de ces expériences, d'autres phénomènes ont pu être observés, notamment :

- une réactivité plus importante de la terre d'usine à gaz par rapport à la terre de cokerie,
- une augmentation de l'efficacité de l'oxydation chimique suite au préchauffage du sol.

La compréhension des mécanismes à l'origine de ces observations pourrait permettre un dimensionnement plus efficace des techniques de remédiation de ces sols industriels. C'est pourquoi plusieurs séries d'expériences complémentaires ont été réalisées afin d'appréhender ces mécanismes.

7.1. Comment expliquer la différence de réactivité des terres de cokerie et d'usine à gaz ?

Bien que les traitements les plus efficaces sur les terres CK et UG soient les mêmes, la dégradation des CAP dans la terre CK est systématiquement plus faible que dans la terre UG (jusqu'à 15%). Il serait donc intéressant de déterminer si les caractéristiques des terres permettent d'expliquer cette observation.

Plusieurs travaux ont montré que la sorption des HAP était plus intense dans les sols à fine granulométrie, portant des contaminations anciennes et riches en matières organiques, surtout lorsque ces dernières sont d'origine anthropique ou fossile (Tableau 16). Cependant, la terre CK a une granulométrie plus grossière, porte une contamination un peu moins ancienne, est plus pauvre en carbone organique et contient autant de matières organiques anthropiques et fossiles que la terre UG. Ces hypothèses sont donc écartées.

Tableau 16 : Travaux ayant étudié l'influence de certaines caractéristiques des sols ou sédiments sur l'intensité de la sorption des HAP

Observation	Référence	Contexte de l'étude	Contamination réelle ou dopée des sols	Méthode d'extraction des HAP utilisée
Plus forte sorption des HAP dans les sols à fine granulométrie	(Amellal <i>et al.</i> 2001)	Biodégradation	Dopée	Soxhlet (chloroforme)
	(Pernot <i>et al.</i> 2013)	Atténuation naturelle ^a	Réelle	Tenax®
Plus forte sorption des HAP dans les sols portant des contaminations anciennes	(Bogan and Trbovic 2003)	Oxydation chimique	Dopée	Ultrasons (dichlorométhane et acétone, 1 : 1)
	(Ncibi <i>et al.</i> 2007)	Atténuation naturelle ^a	Dopée	- Extractions successives (eau, méthanol puis butanol) - Extraction finale au Soxhlet (dichlorométhane)
	(Ma <i>et al.</i> 2012)	Atténuation naturelle ^a	Dopée	- Cyclodextrine (HPCD) - Soxhlet (dichlorométhane et hexane, 1 : 1)
	(Cébron <i>et al.</i> 2013)	Atténuation naturelle ^a	Réelle	Tenax®
	(Wang <i>et al.</i> 2014)	Biodégradation	Dopée	Soxhlet (dichlorométhane et acétone, 1 : 1)
	(Wei <i>et al.</i> 2014)	Atténuation naturelle ^a	Dopée	Ultrasons (acétone)
	(Zhao <i>et al.</i> 2010)	Atténuation naturelle ^a	Dopée	Surfactant (SDBS)
Plus forte sorption des HAP dans les sols riches en matières organiques	(Bogan and Trbovic 2003)	Oxydation chimique	Dopée	Ultrasons (dichlorométhane et acétone, 1 : 1)
Plus forte sorption des HAP dans les sols riches en matières organiques d'origine anthropique ou fossile	(Kopinke <i>et al.</i> 1995)	Atténuation naturelle ^a	Dopée	CO ₂ supercritique
	(Weber Jr <i>et al.</i> 1998)	Atténuation naturelle ^a	Dopée	Eau
	(Cornelissen and Gustafsson 2004)	Atténuation naturelle ^a	Dopée	Reflux (hexane et acétone, 5 : 1,5)
	(Zhang <i>et al.</i> 2010)	Atténuation naturelle ^a	Dopée	Eau

^a : expériences de type sorption/désorption ou extractibilité des HAP

Une autre explication pourrait être liée aux procédés différents mis en œuvre dans les cokeries et les usines à gaz. A titre d'exemple, le traitement des gaz n'était pas systématique dans les cokeries, au contraire des usines à gaz. Ces différences pourraient donc affecter le comportement de la pollution. De plus, l'efficacité moindre de l'oxydation chimique sur des terres de cokerie par rapport à des terres d'usine à gaz a déjà été observée (Biache *et al.* 2015a; Jonsson *et al.* 2006). Afin de vérifier cette hypothèse, une série d'expériences visant à déterminer si l'origine du goudron de houille contaminant les sols étudiés – cokerie ou usine à gaz – avait un impact sur leur réactivité à l'oxydation chimique a été effectué (*cf.* Annexe 3). Cependant, la non-représentativité de l'un des goudrons utilisés a empêché une interprétation pertinente des résultats.

Une dernière piste concerne la présence importante d'argiles dans la terre UG (*cf.* III.2.3.3), ces dernières ayant déjà exhibées un effet catalytique dans le cadre d'oxydations à l'air de sols contaminés par des HAP (Biache *et al.* 2014a; Biache *et al.* 2014b) ou d'oxydations au peroxyde d'hydrogène ou à l'ozone d'eaux contaminées par des composés organiques (Garrido-Ramirez *et al.* 2010; Shahidi *et al.* 2015). Les minéraux argileux pourraient donc promouvoir la dégradation des HAP contaminant la terre UG.

7.2. Evolution de la disponibilité des HAP suite à un préchauffage du sol avant oxydation chimique

Les expériences précédentes ont mis en évidence une augmentation de l'efficacité de l'oxydation chimique avec un préchauffage de la terre avant oxydation (*cf.* III.6). L'hypothèse principale expliquant ce comportement est une augmentation de la disponibilité de la pollution provoquée par le préchauffage. Pour la vérifier, une nouvelle méthode de mesure de disponibilité a été utilisée. Elle est fondée sur la thermodésorption (Td) d'un échantillon de sol suivie de l'identification par GC-MS et de la quantification par FID (détecteur à ionisation de flamme) des composés désorbés (Biache *et al.* ; Biache *et al.* 2017a). En effet, l'intensité de l'interaction d'un contaminant avec la matrice solide du sol (*cf.* I.2.2.3.2) influe sur la quantité d'énergie requise pour désorber ce composé. Autrement dit, moins un contaminant est disponible et plus il faut apporter d'énergie (en l'occurrence de chaleur ici) pour le désorber (ou thermodésorber). Il est donc possible de lier la température de désorption d'un composé à sa disponibilité dans l'échantillon de sol étudié (Biache *et al.*).

7.2.1. Matériels et Méthodes

7.2.1.1. *Echantillons de sols*

Les échantillons des terres CK et UG préalablement lyophilisés et tamisés à 2 mm sont broyés pour atteindre une granulométrie inférieure à 100 μm . Ils sont ensuite chauffés à 90 °C sous argon et à l'abri de la lumière pendant 0, 7 ou 14 j avant d'être analysés par Td-GC-MS/FID.

7.2.1.2. *Principe de la Td-GC-MS/FID*

Le matériel utilisé est un pyrolyseur Frontier Lab Multi-shot EGA/PY-3030D et un cryopiège Micro Jet MJT-1030Ex installés sur un GC-FID Agilent 7890B couplé à un spectromètre de masse Agilent 5977A. Les paramètres analytiques complets sont détaillés dans (Biache *et al.*) (article en préparation).

Environ 2 mg d'échantillon sont insérés dans le four Td puis chauffés de 100 à 450 °C suivant 7 paliers successifs de 50 °C. Le piège cryogénique en tête de colonne est maintenu à -180 °C durant chaque palier de température avant le début de l'analyse GC. Sept chromatogrammes (1 par palier de 50 °C) sont ainsi obtenus par échantillon.

7.2.2. Résultats

Le naphthalène n'est pas inclus dans cette étude puisque sa concentration est surestimée par le craquage thermique de certains composés organiques de plus haut poids moléculaire qui a lieu lors de la thermodésorption.

Avec les deux sols, plus les HAP sont lourds et plus la température de désorption est élevée (Figure 48). Cette observation est cohérente avec ce qui est couramment observé dans la bibliographie (Ranc *et al.* 2016) et liée aux propriétés physico-chimiques des HAP lourds : leurs solubilités sont notamment plus faibles et leurs coefficients de partage carbone organique-eau ainsi que leurs points d'ébullition sont plus élevés que ceux des HAP légers.

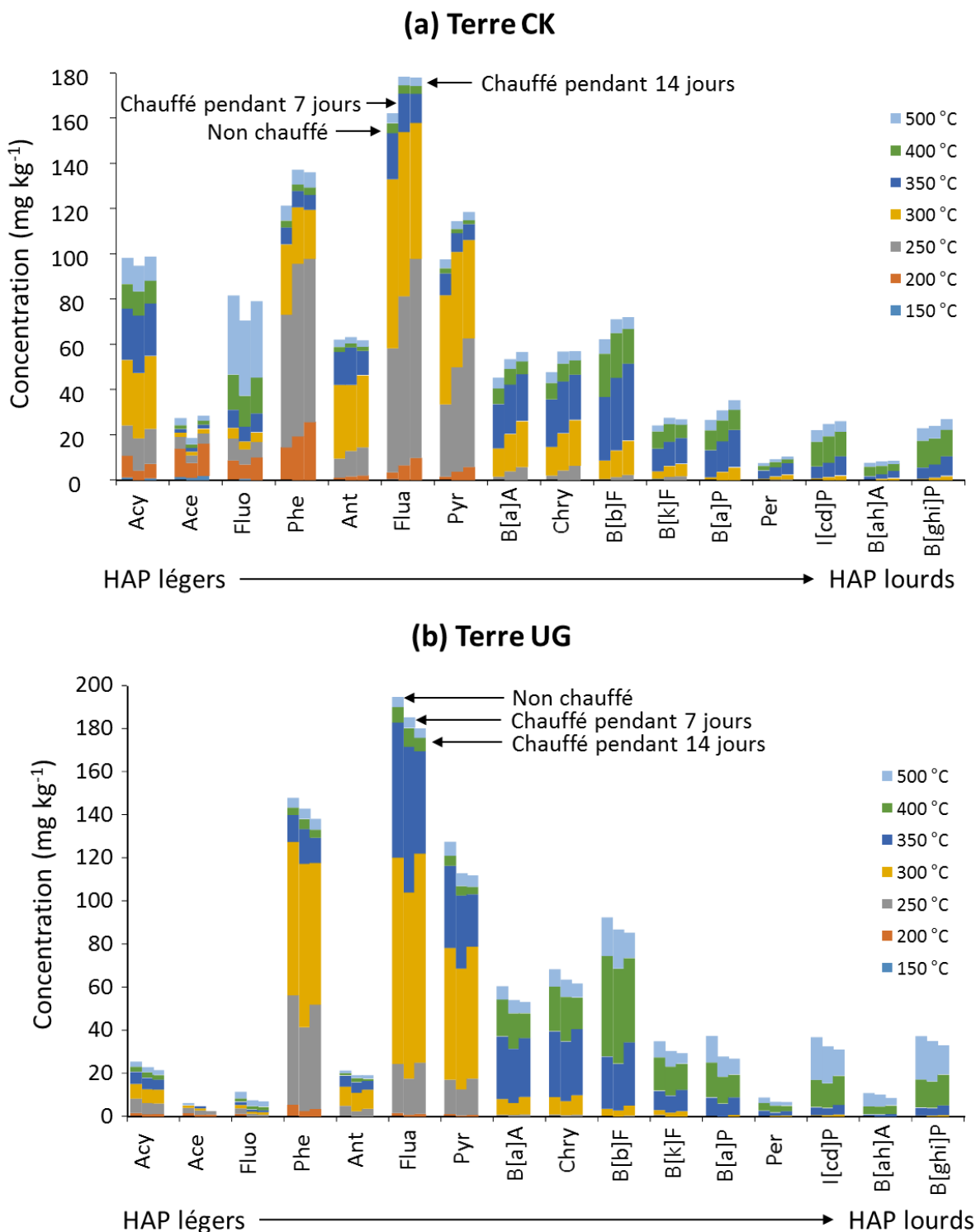


Figure 48 : Concentration de 16 HAP thermodésorbés des terres (a) CK et (b) UG non chauffées, chauffées pendant 7 j ou chauffées pendant 14 j à 90 °C.

Chaque couleur correspond à un palier de température de 50 °C. Per : pérylène.

Avec la terre CK, le chauffage induit une augmentation (Figure 48.a) :

- de la quantité totale de HAP désorbés, excepté pour quelques HAP légers (Acy, Ace, Fluo, Ant),
- des quantités de HAP désorbés à plus faible température.

Si l'on prend l'exemple du pyrène (Pyr), la quantité totale désorbée passe de 98 mg kg⁻¹ dans l'échantillon non chauffé à 119 mg kg⁻¹ dans l'échantillon chauffé pendant 14 j (Tableau 17). De plus,

les quantités désorbées entre 100 et 250 °C augmentent avec la durée de chauffage, alors que les quantités désorbées entre 250 et 450 °C diminuent.

Tableau 17 : Augmentation de la quantité totale désorbée et des quantités désorbées à plus faible température de pyrène (Pyr) avec l'augmentation de la durée de chauffage de la terre CK

Palier de température (°C)	Non chauffé		Chauffé 7 j		Chauffé 14 j	
	Concentration (mg kg ⁻¹)	Contribution relative (%)	Concentration (mg kg ⁻¹)	Contribution relative (%)	Concentration (mg kg ⁻¹)	Contribution relative (%)
100 – 150	0	0	0	0	0	0
150 – 200	2	2	4	3	6	5
200 – 250	32	33	46	40	57	48
250 – 300	48	49	51	44	43	37
300 – 350	10	10	8	7	7	6
350 – 400	2	2	2	2	2	2
400 – 450	4	4	4	3	4	3
SOMME	98	100	115	100	119	100

Ainsi, le chauffage de la terre CK induit bien une augmentation de la disponibilité des HAP, de plus en plus importante avec l'augmentation de la durée du chauffage.

En revanche, les résultats obtenus avec la terre UG sont différents puisque le chauffage induit cette fois-ci (Figure 48.b) :

- une diminution des quantités de HAP désorbés,
- aucune variation significative des températures de désorption des HAP.

L'augmentation des taux de dégradation observée suite à l'oxydation chimique de la terre UG préchauffée ne serait donc pas forcément liée à une augmentation de la disponibilité de la pollution lors du préchauffage.

7.2.3. Conclusions

Les analyses Td-GC-MS/FID ont confirmé que le préchauffage de la terre CK augmentait la disponibilité des HAP qui la contaminent, et ce d'autant plus que la durée du préchauffage est longue. Cela n'a pas été le cas pour la terre UG, ce qui laisserait entendre que des mécanismes autres que la disponibilité influenceraient l'augmentation des taux de dégradation observée lors de l'oxydation chimique de la terre UG préchauffée.

7.3. Comment expliquer le comportement particulier de la terre UG ?

Les analyses Td-GC-MS/FID de la terre UG semblent indiquer que le préchauffage de cette terre n'a pas d'influence sur la disponibilité des composés organiques présents. Cette observation est contradictoire avec l'augmentation de l'efficacité de l'oxydation chimique précédemment observée sur cette même terre préchauffée (cf. III.6). De plus, d'autres comportements particuliers ont été rencontrés avec cette même terre, notamment lors de son extraction à l'ASE : les teneurs en MOE obtenues étaient peu exploitables car non cohérentes et répétables, particulièrement lorsque la terre avait préalablement subi un traitement thermique.

Le comportement inattendu de la terre UG lors de son extraction ASE ou son analyse Td-GC-MS/FID pourrait-il être lié aux caractéristiques intrinsèques de cette dernière, provoquant alors des biais analytiques qui empêcheraient l'obtention de résultats compréhensibles ? Des expériences et analyses complémentaires ont été réalisées afin de vérifier cette hypothèse.

7.3.1. Influence de la méthode d'extraction organique sur les terres CK et UG préchauffées et/ou oxydées

L'extraction organique à l'ASE est une méthode automatisée permettant l'extraction rapide des échantillons de sol grâce à l'application de hautes pression (100 bar) et température (130 °C). L'extraction manuelle est une méthode plus lente (45 min contre 10 min en ASE) mais également plus douce (62 °C ; cf. II.3.3.2.2). Par conséquent, l'extraction manuelle de la terre UG préchauffée puis oxydée permettrait-elle d'obtenir des teneurs en MOE plus cohérentes et répétables que l'extraction à l'ASE ?

Pour répondre à cette question, les expériences suivantes en batch ont été réalisées en duplicat pour comparer ces deux méthodes d'extraction sur les terres CK et UG :

- extraction manuelle ou à l'ASE des terres non préchauffées ou préchauffées,
- extraction manuelle ou à l'ASE des terres non préchauffées ou préchauffées puis oxydées au permanganate.

Les suspensions de terre ont été préparées en ajoutant 30 mL d'eau ultra-pure à 2 g de terre CK ou UG non préchauffée ou préchauffée à 90 °C sous argon et à l'abri de la lumière pendant 1 j. Le permanganate de potassium est ensuite progressivement ajouté à une dose de 3 DSO_{MOE} (1,553 et 0,928 g pour les terres CK et UG, respectivement). Les flacons sont agités pendant 7 j, congelés, lyophilisés puis extraits manuellement ou à l'ASE avant d'être analysés en GC-MS.

Tableau 18 : Teneurs en MOE des terres CK et UG traitées obtenues après extraction à l'ASE ou manuelle (moyenne ± écart-type/2, n=2)

	Terre CK		Terre UG	
	Extraction ASE	Extraction manuelle	Extraction ASE	Extraction manuelle
Non préchauffée	15,2 ± 0,2	16,6 ± 0,1	9,0 ± 0,6	8,9 ± 0,2
Non préchauffée et oxydée	10,9 ± 0,1	10,7 ± 0,1	3,8 ± 0,1	4,3 ± 0,1
Préchauffée	15,7 ± 0,1	14,4 ± 0,3	8,6 ± 0,5	7,1 ± 0,1
Préchauffée et oxydée	9,1 ± 0,1	8,5 ± 0,1	2,3 ± 0,3	2,7 ± 0,1

Les écarts-types des teneurs en MOE de la terre CK sont inférieurs à 5% quelle que soit la méthode d'extraction et la modalité de traitement (Tableau 18). Avec la terre UG, les écarts-types après extraction manuelle sont eux aussi inférieurs à 5% mais augmentent jusqu'à 20% après extraction à l'ASE. Les étapes de préchauffage et d'oxydation ne semblent une nouvelle fois pas avoir d'influence significative.

Les CAP ont un comportement similaire à la MOE (données non présentées). Les écarts-types obtenus sont inférieurs à 5% et 10% pour les terres CK et UG, respectivement.

Les deux méthodes d'extraction étudiées sont donc fiables pour la terre CK. En revanche, l'extraction à l'ASE de la terre UG induit des écart-types plus importants pour la MOE. Elle a toutefois peu d'influence sur les CAP. L'application de hautes pression et température semble donc bien avoir un effet sur la terre UG susceptible de perturber l'interprétation des résultats.

7.3.2. Caractérisation des terres CK et UG préchauffées

Afin d'évaluer si le préchauffage des terres CK et UG avait une influence sur leurs propriétés physico-chimiques ou leur composition, les terres préchauffées (à 90 °C pendant 5 j sous argon) ou non ont été caractérisées par analyse de leur surface spécifique (BET), phases minérales majoritaires (ATG), phases minérales cristallines (DRX) et extraits organiques (IR).

7.3.2.1. Surface spécifique

Le préchauffage des terres induit une diminution de la surface spécifique de 45 et 30% pour les terres CK et UG, respectivement. Il induit également, pour la terre CK uniquement, une diminution de 29% de la constante énergétique d'adsorption sur la surface externe. Une première hypothèse pour expliquer ces diminutions serait que le préchauffage provoque un transfert de la matière organique présente dans les pores vers la surface externe des particules de terre. Les composés présents en surface étant plus accessibles que ceux situés dans les pores, cette hypothèse serait cohérente avec celle avançant que l'augmentation de l'efficacité de l'oxydation chimique des terres préchauffées est liée à une augmentation de la disponibilité des contaminants organiques, surtout pour la terre CK (cf. III.5.2). Cependant, aucune modification de la porosité n'a été observée après préchauffage, ce qui remet en cause cette hypothèse. C'est pourquoi une deuxième hypothèse serait que le préchauffage provoque une agrégation des composés présents à la surface externe des sols, ce qui n'aurait *a priori* pas de lien direct avec la disponibilité des contaminants organiques.

7.3.2.2. Phases minérales majoritaires et cristallines

Peu de différences sont observées en ATG et DRX suite au préchauffage des terres (cf. Annexe 4). Cependant, la comparaison des diffractogrammes de la terre CK préchauffée ou non est rendue délicate par le bruit de fond important lié aux fortes teneurs en fer de la terre (cf. Annexe 4.1).

Le préchauffage des terres induit une légère diminution de la perte de masse entre 90 et 160 °C (cf. Annexe 4.2) ainsi qu'une diminution de l'intensité des pics du gypse en DRX pour la terre UG (cf. Annexe 4.1). Ce dernier serait donc partiellement décomposé lors du préchauffage des terres.

Avec la terre UG, la cinétique de décomposition thermique de la calcite (entre 650 et 820 °C) est légèrement plus rapide après préchauffage (cf. Annexe 4.2). L'apparition de deux nouveaux pics non indexés vers 45 °C est également observée sur le diffractogramme de la terre UG préchauffée (cf. Annexe 4.1).

7.3.2.3. Extraits organiques

Les spectres IR des extraits organiques des terres préchauffées indiquent un enrichissement relatif en structures aromatiques et oxygénées par rapport aux structures aliphatiques, surtout avec la terre CK (cf. Annexe 4.3). Aucune autre différence notable n'est observée.

7.3.3. Conclusions

Ces séries d'expériences et d'analyses ont mis en avant quelques différences entre les terres CK et UG :

- extraction à l'ASE moins fiable de la terre UG préchauffée ou non,
- modification de la surface externe de la terre CK préchauffée,
- décomposition plus importante de la calcite de la terre UG préchauffée,
- formation de composés cristallins non identifiés après préchauffage de la terre UG.

Bien que le premier point permette de confirmer que la terre UG est plus difficilement analysable lorsque de hautes températures et/ou pressions sont appliquées, les informations apportées par ces expériences sont insuffisantes pour comprendre l'origine de ce comportement.

Une piste à approfondir serait donc une nouvelle fois liée à la présence d'argiles dans la terre UG. En effet, il a déjà été montré que les minéraux argileux influençaient la température de désorption des HAP lors de la Td-GC-MS (Biache *et al.* 2015b) : elles pourraient donc masquer l'effet du préchauffage

de la terre UG (cf. III.7.2). De même, la circulation du dichlorométhane chaud et sous pression dans une terre riche en argiles pourrait rendre plus aléatoire les rendements d'extraction à l'ASE.

8. Conclusions

L'objectif de ces travaux était de déterminer en laboratoire les conditions d'oxydation chimique permettant un traitement optimal de la zone non saturée de sols industriels lourdement contaminés par du goudron de houille. L'optimisation s'est effectuée en plusieurs étapes (Figure 49) :

- détermination de la solution oxydante : nature de l'oxydant, dose d'oxydant, utilisation éventuelle d'un catalyseur ou activateur, dose de catalyseur ou activateur, ajout unique ou séquentiel de la solution oxydante ;
- ajout éventuel d'une étape de prétraitement avant oxydation chimique : utilisation d'agents solubilisants, préchauffage du sol ;
- optimisation des procédés les plus efficaces : durée du préchauffage du sol, température d'activation du persulfate, durée de l'oxydation.

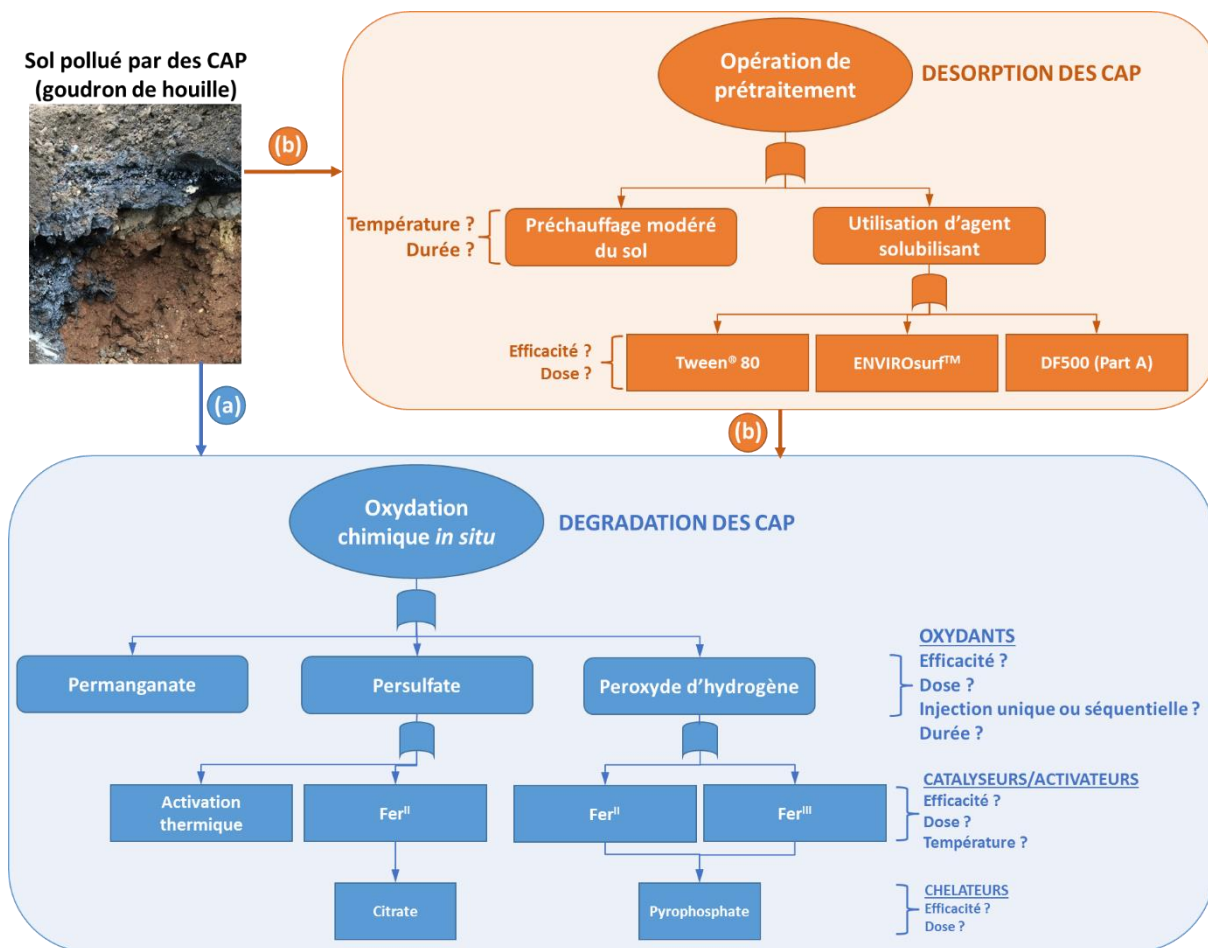


Figure 49 : Démarche suivie en laboratoire pour déterminer les conditions optimales (a) d'oxydation chimique (a) seule ou (b) combinée à une opération de prétraitement de sols pollués par des CAP

Une terre de cokerie (CK) et une terre d'usine à gaz (UG) représentatives de ce type de friche industrielle ont été étudiées. De manière générale, les traitements les plus efficaces sont les mêmes pour les deux terres. Les taux de dégradations obtenus avec la terre CK sont toutefois légèrement plus faibles que ceux obtenus avec la terre UG. L'oxydation chimique seule conduit à une dégradation limitée des CAP. L'utilisation d'agent solubilisant permet une désorption et donc une meilleure dégradation des CAP mais uniquement lorsqu'il est appliqué en concentration élevée, ce

qui rend le procédé non viable d'un point de vue environnemental et économique. C'est pourquoi les deux solutions oxydantes finalement retenues pour être testées à plus grande échelle sur la terre CK sont **l'oxydation au persulfate thermiquement activé à 60 °C** et **l'oxydation au permanganate précédée d'un jour de préchauffage à 90 °C**.

En parallèle de l'optimisation du traitement, diverses séries d'expériences et d'analyses ont été effectuées afin de chercher à mieux appréhender les mécanismes intervenant dans la dégradation des composés organiques contaminant les deux terres choisies. Les expériences ont confirmé que le préchauffage du sol avant oxydation permettait d'augmenter la disponibilité et donc la dégradation des HAP. Un autre enjeu était de comprendre la différence de réactivité observée entre les terres de cokerie et d'usine à gaz. C'est pourquoi des tests d'oxydation portant sur des goudrons prélevés sur un site de cokerie et un site d'usine à gaz ont été réalisés. Cependant, l'interprétation des résultats a été rendue délicate compte tenu de la composition particulière (caractère aliphatique et non aromatique comme attendu) du goudron de houille d'usine à gaz étudié. Enfin, des biais analytiques survenant lors des extractions réalisées à l'ASE sur la terre UG n'ont pas permis de tirer des informations claires sur le comportement spécifique de cette dernière. Les argiles présentes en teneurs relativement élevées dans la terre UG pourraient toutefois expliquer ces différentes observations.

CHAPITRE IV : OXYDATIONS
CHIMIQUES *IN SITU* EN
PARCELLES LYSIMETRIQUES

1. Introduction

Les expériences en laboratoire ont permis de déterminer les deux traitements les plus efficaces sur la terre CK : l'oxydation au persulfate thermiquement activé et l'oxydation au permanganate précédée d'un préchauffage de la terre. Ce choix a été effectué en prenant également en compte l'applicabilité du procédé en grandeur réelle, *i.e.* dans la zone non saturée des sols contaminés par du goudron de houille. C'est pourquoi l'utilisation de surfactant a été écartée car elle impliquait une consommation excessive de produits chimiques, surtout avec le permanganate.

Deux problématiques majeures apparaissent à l'échelle du terrain :

- la mise en contact de la solution oxydante avec la pollution dans la zone non saturée du sol, le rayon d'action d'un liquide dans ces conditions étant très faible (environ 30 cm) ;
- l'application simultanée et contrôlée de l'oxydation chimique et du chauffage *in situ* du sol. Ces deux techniques sont déjà mises en œuvre en grandeur réelle, mais à notre connaissance la combinaison des deux n'a jamais été testée dans la zone non saturée de sols contaminés par du goudron de houille.

Pour évaluer l'efficacité des deux procédés retenus à plus grande échelle, des essais ont été mis en œuvre sur un dispositif pilote : les parcelles lysimétriques.

2. Description du dispositif pilote



Figure 50 : Parcelles lysimétriques de la station expérimentale du GISFI (Homécourt, Grand Est, France)

La station expérimentale du GISFI située à Homécourt (Grand Est, France) est équipée de 24 parcelles lysimétriques de 6 m² permettant d'évaluer l'efficacité de traitements de dépollution tels que la phytoremédiation ou l'ISCO à une échelle plus proche de celle du terrain par rapport aux expériences en laboratoire (Figure 50). Le dispositif expérimental est composé de deux parties (Figure 51) :

- les parcelles lysimétriques, qui correspondent à des cuves inox de 3 m de long, 2 m de large et 70 cm de profondeur. Les 30 premiers centimètres sont remplis de sables fins et grossiers

afin de faciliter le drainage des eaux hors de la parcelle. Les 40 centimètres restants sont remplis de la terre étudiée (ici la terre CK). Il y a donc approximativement 1,8 m³ de massif drainant et 2,4 m³ de terre polluée par parcelle ;

- le réseau d'évacuation des eaux, qui permet de récupérer les eaux qui sortent des parcelles via un trou percé au fond des cuves. Elles sont déversées dans un bac de rétention contenant un débitmètre hydraulique à renversement ainsi qu'une cuve inox de 60 L permettant le prélèvement des eaux pour analyses. Elles sont finalement stockées dans deux bacs de décantation de taille plus conséquente afin d'éviter leur rejet dans le réseau public.

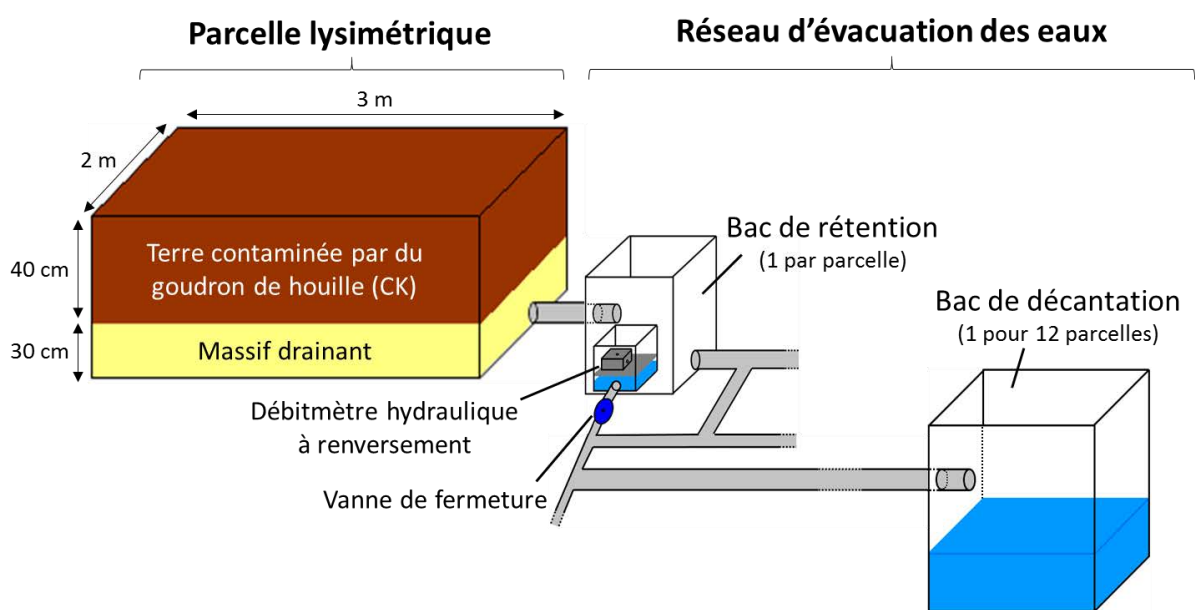


Figure 51 : Description du dispositif pilote

3. Mise en place des essais d'oxydation chimique *in situ* de la terre CK dans les parcelles lysimétriques

3.1. Prélèvement de la terre CK

Huit parcelles lysimétriques ont été mises à disposition par le GISFI pour la réalisation de ces essais. Il a donc fallu prélever 20 m³ de terre CK sur le site de l'ancienne cokerie de Moyeuve-Grande (cf. II.2.2.1). Une tranchée a été creusée sur une profondeur de 3 m (zone non saturée) à l'aide d'une pelle mécanique équipée d'un godet cribleur rotatif afin de ne récupérer que la fraction de sol inférieure à 80 mm (Figure 52). La terre a ensuite été une première fois homogénéisée en la mélangeant à la pelle mécanique et en la répartissant de manière uniforme dans le camion la transportant vers la station expérimentale du GISFI. Elle a finalement été stockée sous bâche jusqu'au remplissage des parcelles lysimétriques.



Figure 52 : Prélèvement de la terre CK pour les essais en parcelle lysimétrique

3.2. Remplissage des parcelles lysimétriques

A l'aide d'une mini pelle et d'une mini chargeuse sur pneus, les parcelles lysimétriques ont d'abord été vidées, nettoyées et remplies sur 30 cm de sables (\varnothing 0-4 mm) et de graviers (\varnothing 4-8 mm) provenant de la sablière DIER (Ennery, Grand Est, France). Le remplissage des 40 cm restants avec la terre CK s'est ensuite également effectué avec une mini chargeuse, celle-ci prélevant la terre à des endroits aléatoires du tas dans un objectif d'homogénéisation des parcelles lysimétriques.

3.3. Description des modalités de traitement

Quatre modalités de traitement ont été testées en duplicat :

- oxydation au permanganate (M),
- oxydation au permanganate précédée d'un préchauffage du sol (MP),
- oxydation au persulfate (S),
- oxydation au persulfate combinée à un chauffage du sol (SC).

Les modalités MP et SC sont les traitements ayant donné les meilleurs résultats au laboratoire. Les modalités M et S ont comme objectif d'évaluer l'intérêt du soutien thermique apporté dans les modalités MP et SC.

Tableau 19 : Paramètres d'injection des solutions oxydantes dans les parcelles lysimétriques

	M	MP	S	SC
Concentration de la solution oxydante (%m)	40	40	40	40
Volume total injecté (m³)	3	3	5	5
Injections	Nombre	6	6	10
	Volume par injection (m³)	0,5	0,5	0,5
	Fréquence (j)	3-4	3-4	3-4
Dose d'oxydant (DSO_{16 HAP US EPA})	20	20	13	13

Les doses d'oxydant à appliquer ont été choisies en fonction des résultats laboratoire et des contraintes induites par le terrain. Au laboratoire, les doses d'oxydant variaient entre 1 et 3 fois la DSO de la MOE, ce qui correspond à environ 10 à 30 fois la DSO des 16 HAP. Les résultats obtenus indiquaient une meilleure efficacité du traitement lorsqu'une dose minimale de 2 DSO_{MOE} était appliquée de manière séquentielle, surtout pour le permanganate (cf. III.4.2.2). Cette dose de 2

DSO_{MOE} , ou $20 DSO_{HAP}$ environ, implique l'utilisation de volumes conséquents d'oxydant sur le terrain, d'autant plus que le niveau de pollution de la terre CK est élevé (concentration des 16 HAP supérieure à 1500 mg kg^{-1}).

C'est pourquoi les solutions oxydantes ont été injectées concentrées (40%) et de manière séquentielle afin de respecter au mieux les doses appliquées au laboratoire (Tableau 19). Le persulfate a une DSO et une masse molaire plus élevées que le permanganate : à dose égale, les volumes injectés sont plus de deux fois plus élevés. Pour des contraintes de temps, il a donc été décidé de diminuer la dose appliquée de persulfate ($13 DSO_{HAP}$ contre $20 DSO_{HAP}$ pour le permanganate), étant donné que les résultats laboratoire ont indiqué que le paramètre « dose » était moins primordial pour le persulfate que pour le permanganate.

3.4. Description des techniques d'injection et de chauffage des parcelles lysimétriques

3.4.1. Injection des oxydants

3.4.1.1. Premier système : réseau de drains d'injection en surface et à mi-hauteur



Figure 53 : Réseau de drains d'injection des oxydants en surface (en haut à gauche) et à mi-hauteur (en haut à droite) et parcelle lysimétrique prête à être traitée (en bas)

La première solution mise en œuvre pour diffuser l'oxydant au sein des parcelles lysimétriques est le réseau de drains d'injection. Le rayon d'action d'un liquide en milieu non saturé étant d'une trentaine de centimètres, deux niveaux d'injection ont été installés : juste en dessous de la surface et à mi-hauteur de terre (20 cm de profondeur). En surface, un drain agricole en PVC perforé d'une

quinzaine de mètres a été disposé en spirale, alors qu'à mi-hauteur quatre drains en PVC perforé de 3 m ont été disposés horizontalement et espacés entre eux de 50 cm (Figure 53). Deux thermocouples Lascar Electronics de type K ou T ont également été placés à 15 et 35 cm de profondeur afin de suivre l'évolution de la température dans les parcelles lysimétriques. Lorsqu'un soutien thermique a été apporté, les drains à mi-hauteur sont en inox perforé et quatre thermocouples – 2 à 15 cm et 2 à 35 cm de profondeur – ont été placés.

L'injection du permanganate a été effectuée à l'aide d'une pompe centrifuge à entraînement magnétique Iwaki MX403. Un système de recirculation de l'oxydant dans la cuve couplé à la présence de vannes à divers endroits du réseau a permis de réduire et contrôler le débit d'injection, ce dernier étant voulu entre 0,2 et 0,7 m³ h⁻¹. Ce système n'a pas pu être mis en place avec le persulfate. En effet, le point de fonctionnement élevé de la pompe (pression de 2 bar et débit minimal de 1,2 m³ h⁻¹) a provoqué le bullage de la solution concentrée de persulfate et donc l'apparition du phénomène de cavitation dans le corps de pompe, empêchant le bon fonctionnement de cette dernière. D'autres techniques d'injection du persulfate ont été testées. L'injection gravitaire a notamment été essayée car elle a l'avantage de ne nécessiter aucune pompe. Cependant, la pression exercée par la solution oxydante dans les cuves, d'une contenance de 1 m³, devenait insuffisante à mi-hauteur de cuve. Une pompe doseuse Milton Roy MAXROY® a finalement été préférée étant donné que les débits d'injection fixés étaient assez faibles pour permettre son utilisation (débit de fonctionnement entre 0,055 et 0,550 m³ h⁻¹).



Figure 54 : Répartition homogène de l'oxydant à mi-hauteur (en haut) mais hétérogène en surface (en bas)

Le premier mètre cube de solution oxydante a été injecté de cette manière, hormis pour les parcelles lysimétriques SC. Elle a ensuite été modifiée pour deux raisons principales :

- une mauvaise répartition de l'oxydant en surface. En effet, quel que soit le débit imposé l'oxydant s'accumulait dans les premiers mètres de drain, finissant même parfois par déborder de la parcelle lysimétrique sans atteindre le reste de la terre (Figure 54) ;

- la présence de chemins préférentiels, qui menait à une évacuation rapide et importante de l'oxydant en sortie de parcelle. Le temps de contact entre l'oxydant et la terre était donc faible voire nul en certains endroits.

3.4.1.2. Deuxième système : noyage partiel des parcelles lysimétriques

Le système précédent a été modifié afin d'augmenter à la fois l'homogénéité de la répartition de l'oxydant et le temps de contact entre l'oxydant et la terre.

Les drains en spirale ont été retirés et des berges de terre ont été formées afin d'éviter le débordement de l'oxydant hors des parcelles (Figure 55). Un bouchon a également été placé en sortie de parcelle avant chaque injection afin de contenir l'oxydant plus longtemps dans la parcelle. Il est retiré 24 h plus tard afin d'obtenir un temps de contact représentatif des conditions insaturées.

Les injections se sont déroulées en alternant l'arrosage en surface et l'injection dans les quatre drains situés à mi-hauteur. Les parcelles sont ainsi noyées à la fois par le haut et par le bas, ce qui assure une répartition homogène de l'oxydant au sein de l'ensemble de la terre. De plus, le volume d'oxydant injecté ($0,5 \text{ m}^3$) est inférieur au volume poreux de la terre et du massif drainant (environ $1,5 \text{ m}^3$). Le noyage n'est donc que partiel pour rester le plus proche possible des conditions insaturées : l'oxydant s'accumule et sature le massif drainant, et non la terre.



Figure 55 : Mise en place de berges de terre (à gauche) pour contenir l'oxydant lors du noyage partiel des parcelles lysimétriques (à droite)

3.4.2. Chauffage des parcelles lysimétriques

Les parcelles ont été chauffées par circulation d'air chaud. Deux modes de transfert thermique ont été comparés : la conduction et la convection.

3.4.2.1. *Chauffage conductif des parcelles lysimétriques oxydées au persulfate (SC)*

Le chauffage conductif a été assuré par l'installation à mi-hauteur de terre (20 cm de profondeur) de trois tubes inox espacés entre eux de 66 cm (Figure 56). Des vannes positionnées en entrée et sortie de tube permettent de réguler le débit d'air chaud. Ce dernier est produit à l'aide d'un chauffe-air Leister LHS 61S SYSTEM situé en entrée de parcelle, qui chauffe l'air atmosphérique apporté par une souffleuse. La température de l'air chaud est ajustée grâce à un thermostat situé sur le chauffe-air. Les quatre thermocouples placés au sein de la terre permettent de suivre la montée en température des parcelles lysimétriques. Enfin, de la laine de verre Ursa Home 40 RP de 200 mm d'épaisseur est posée en surface afin de limiter les déperditions thermiques. Elle est retirée avant chaque injection et remise en place entre chaque injection.



Figure 56 : Chauffage conductif par injection d'air chaud dans trois tubes inox placés à mi-hauteur de terre (en haut) et isolation thermique par pose de laine de verre en surface des parcelles lysimétriques (en bas)

3.4.2.2. *Préchauffage convectif des parcelles lysimétriques oxydées au permanganate*

Le système de chauffage convectif est différent du système de chauffage conductif en trois points :

- les tubes inox sont perforés afin de permettre la circulation de l'air chaud dans la terre,
- les tubes sont placés au fond de la terre (40 cm de profondeur) car l'air chaud remonte vers la surface,
- seuls deux tubes espacés entre eux de 1 m ont été installés, le transfert de chaleur par convection étant plus hétérogène (chemins préférentiels) mais également plus important que le transfert de chaleur par conduction (Figure 57).

La laine de verre posée en surface des parcelles lysimétriques est maintenue en place pendant toute la durée du préchauffage puis est retirée avant le début des injections.



Figure 57 : Chauffage convectif des parcelles lysimétriques par injection d'air chaud dans deux tubes inox perforés placés au fond de la terre

3.5. Prélèvements et analyses des échantillons de sol et d'eau

3.5.1. Sol

Des prélèvements de sol ont régulièrement été effectués avant, pendant et après traitement afin d'observer l'évolution de la dégradation des polluants organiques (Tableau 20) :

- pendant le traitement, ils ont généralement eu lieu trois jours après injection,
- après le traitement, ils ont eu lieu sept jours et environ deux mois après la dernière injection (3 ou 5 m³ injectés pour le permanganate ou le persulfate, respectivement).

Tableau 20 : Prélèvements de sol effectués dans les parcelles lysimétriques avant, pendant et après traitement

	M	MP	S	SC
Etat initial	✓	✓	✓	✓
Après préchauffage	✗	✓	✗	✗
Volume injecté : 1 m³	✓	✓	✓	✓
Volume injecté : 2 m³	✓	✓	✓	✓
Volume injecté : 3 m³	✓	✓	✗	✗
Volume injecté : 3,5 m³	✗	✗	✓	✓
Volume injecté : 5 m³	✗	✗	✓	✓
Deux mois après traitement	✓	✓	✓	✓

✓ : prélèvement effectué

✗ : prélèvement non effectué

Pour chaque parcelle, 6 trous ont été creusés à la tarière manuelle à intervalles réguliers et sur toute la profondeur de terre (40 cm). Les 6 échantillons résultants ont été rassemblés, homogénéisés et

congelés. Ils ont ensuite été séchés par lyophilisation, tamisés à 2 mm, broyés à 500 µm et stockés à l'obscurité à 4 °C jusqu'à analyse.

Les teneurs en MOE et CAP – 16 HAP et 11 CAP-O – de la terre CK ont été systématiquement déterminées. Une caractérisation plus complète des échantillons de sol avant traitement et deux mois après traitement a également été effectuée par les laboratoires ALcontrol : carbone organique total, pH, carbonate de calcium, silicium, fer, manganèse, soufre et éléments traces métalliques (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn).

3.5.2. Eau

Avant le début des traitements oxydants, chaque parcelle lysimétrique a été arrosée avec 200 ou 300 L d'eau selon l'humidité de la terre CK. Environ 3 h après la fin de l'arrosage, l'eau en sortie des parcelles a été prélevée pour être analysée (paramètres physicochimiques, chromatographie ionique, spectrophotométrie UV-visible, COTmètre, SPE-GC-MS ; cf. II.3.4).

Pendant les traitements oxydants, des prélèvements d'eau ont été effectués en sortie des parcelles après chaque injection et généralement une heure après le débouchage de ces dernières. Le pH, le E_h et la concentration résiduelle en oxydant ont été systématiquement analysés. Les concentrations en CAP n'ont pas pu être déterminées car la présence d'oxydant en quantités trop élevées a induit une dégradation des résines utilisées lors de la SPE.

Deux mois après la dernière injection d'oxydant, chaque parcelle a été arrosée avec 300 L d'eau. Le lendemain de l'arrosage, l'eau en sortie des parcelles a été prélevée pour être analysée (pH, E_h , concentration résiduelle en oxydant). Cependant, la présence d'oxydant en quantités encore trop élevées a une nouvelle fois empêché la quantification des CAP, soit à cause i) d'une dégradation des résines utilisées lors de la SPE dans le cas du permanganate (parcelles M et MP), ou ii) d'une dégradation partielle des étalons internes d'extraction (cf. II.3.4.4.3), empêchant par conséquent une quantification fiable (parcelles S et SC).

4. Caractérisation initiale de la terre CK dans les huit parcelles lysimétriques

4.1. Caractérisation physico-chimique

La terre CK présente une texture limono-sableuse et son pH dans l'eau est légèrement basique (Tableau 21).

Tableau 21 : Caractéristiques physico-chimiques de la terre CK dans les parcelles lysimétriques (moyenne \pm écart-type/2, n=8)

Caractéristique	Terre CK
<i>Texture du sol</i>	Limono-sableux
<i>Sable grossier, 0,2 mm – 2 mm (%)</i>	64,7 \pm 2,1
<i>Sable fin, 50 µm – 0,2 mm (%)</i>	9,5 \pm 0,8
<i>Limon grossier, 20 – 50 µm (%)</i>	6,4 \pm 0,6
<i>Limon fin, 2 – 20 µm (%)</i>	11,1 \pm 0,6
<i>Argile, < 2 µm (%)</i>	8,4 \pm 0,5
<i>pH dans l'eau</i>	8,4 \pm 0,1

4.2. Matrice minérale

La terre CK prélevée pour les traitements oxydants en parcelles lysimétriques est assez riche en carbonates et en fer (16 et 10%, respectivement ; Tableau 22). Elle présente une pollution métallique principalement en zinc et en plomb, et sa teneur en chrome est également relativement élevée.

Tableau 22 : Composition minérale de la terre CK dans les parcelles lysimétriques (moyenne \pm écart-type/2, n=8).

Les éléments ont été dosés par la méthode « eau régale » (norme NEN 6961) suivie de l'analyse ICP-AES (norme ISO 22036).

Composé	Terre CK
Carbonates ($g_{CaCO_3} kg^{-1}$)	158 \pm 11
Fe ($g kg^{-1}$)	100,0 \pm 9,0
S ($g kg^{-1}$)	18,5 \pm 2,0
Mn ($mg kg^{-1}$)	7850 \pm 508
Na ($mg kg^{-1}$)	755 \pm 61
As ($mg kg^{-1}$)	94 \pm 1
Cd ($mg kg^{-1}$)	1,6 \pm 0,1
Cr ($mg kg^{-1}$)	88 \pm 4
Cu ($mg kg^{-1}$)	53 \pm 2
Hg ($mg kg^{-1}$)	1,4 \pm 0,1
Pb ($mg kg^{-1}$)	315 \pm 10
Ni ($mg kg^{-1}$)	43 \pm 4
Zn ($mg kg^{-1}$)	863 \pm 74

La microscopie électronique à balayage (MEB) révèle la présence de silicates, d'oxydes de fer et de composés carbonés tels que le charbon ou le coke dans la terre CK (Figure 58).

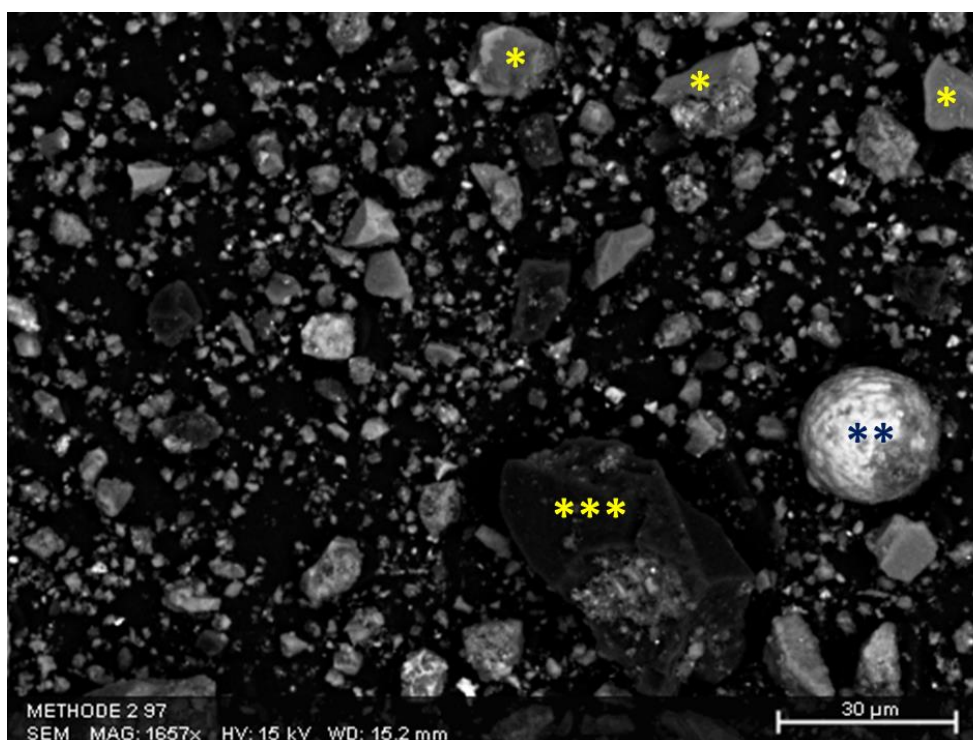


Figure 58 : Photo de la terre CK prise par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

* : silicate ; ** : oxyde de fer ; *** : composé carboné.

Enfin, l'analyse DRX de la terre CK est en accord avec les images observées au MEB : le quartz et la calcite sont les deux phases cristallines majoritaires, et le gypse ainsi que divers silicates (sorosilicates et feldspaths) et oxydes de fer (hématite et magnétite) sont également présents (Figure 59).

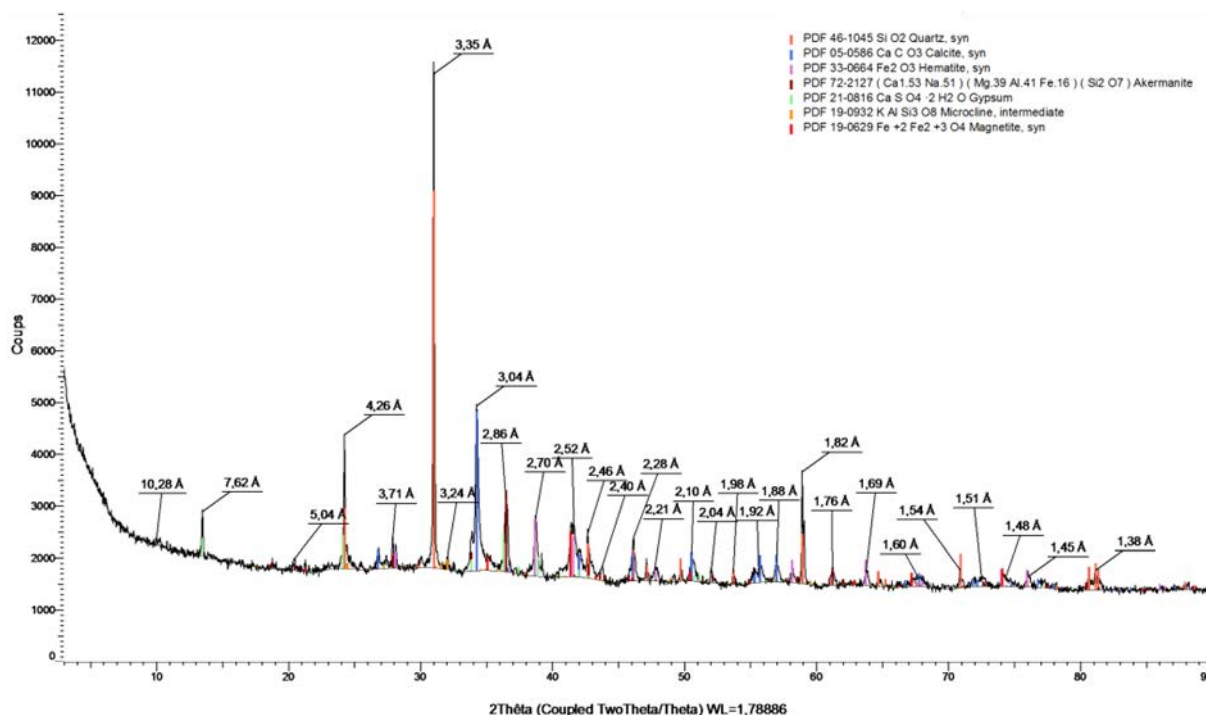


Figure 59 : Diffractogramme (DRX) de la terre CK

4.3. Matières organiques

4.3.1. Correction des teneurs en matières organiques

Les prélèvements de sol visant à caractériser l'état initial des huit parcelles avant traitement ont été effectués à un mois d'écart (4 prélèvements fin juillet 2016, 4 prélèvements fin août 2016). Or, une diminution conséquente des teneurs en matières organiques a été observée entre ces deux dates : en moyenne 17 g kg⁻¹ de COT, 8 g kg⁻¹ de MOE, 769 mg kg⁻¹ des 16 HAP et 112 mg kg⁻¹ des 11 CAP-O. Ces pertes sont probablement liées à la volatilisation et biodégradation des composés organiques les plus légers, d'autant plus que les températures extérieures relevées en août 2016 étaient élevées (20 °C en moyenne).

Il a donc été nécessaire d'effectuer une correction des teneurs en matières organiques des quatre premières parcelles prélevées (duplicats MP₁, MP₂, SC₁ et SC₂) afin d'avoir une estimation plus juste de l'efficacité du traitement par oxydation chimique. Cette correction (équation 32) vise à obtenir des teneurs proches de celles obtenues dans les quatre dernières parcelles prélevées (duplicats M₁, M₂, S₁ et S₂) :

$$t_{0,corrigée}^i = t_0^i \times \frac{t_0^{M_1} + t_0^{M_2} + t_0^{S_1} + t_0^{S_2}}{t_0^{MP_1} + t_0^{MP_2} + t_0^{SC_1} + t_0^{SC_2}} \quad (32)$$

Avec :

- $t_{0,corrigée}^i$: teneur initiale corrigée de la parcelle lysimétrique i (mg kg⁻¹) ;
- t_0^i : teneur initiale de la parcelle lysimétrique i (mg kg⁻¹) ;
- i : MP₁, MP₂, SC₁ ou SC₂.

4.3.2. Teneurs corrigées en matières organiques

 Tableau 23 : Teneurs corrigées en COT, MOE, HAP et CAP-O de la terre CK dans les parcelles lysimétriques (moyenne \pm écart-type/2, n=8)

	Terre CK
COT (g kg⁻¹)	77,0 \pm 1,9
MOE (g kg⁻¹)	17,5 \pm 1,0
HAP (mg kg⁻¹)	
<i>Naphtalène</i>	148 \pm 7
<i>Acénaphtylène</i>	49 \pm 1
<i>Acénaphène</i>	56 \pm 3
<i>Fluorène</i>	47 \pm 2
<i>Phénanthrène</i>	145 \pm 5
<i>Anthracène</i>	61 \pm 2
<i>Fluoranthène</i>	265 \pm 8
<i>Pyrène</i>	187 \pm 6
<i>Benz[a]anthracène</i>	124 \pm 2
<i>Chrysène</i>	88 \pm 2
<i>Benzo[b]fluoranthène</i>	93 \pm 3
<i>Benzo[k]fluoranthène</i>	47 \pm 2
<i>Benzo[a]pyrène</i>	91 \pm 3
<i>Indeno[1,2,3-c,d]pyrène</i>	63 \pm 2
<i>Dibenzo(ah)anthracène</i>	18 \pm 1
<i>Benzo[ghi]pérylène</i>	53 \pm 2
Σ 16 HAP ^a	1536 \pm 47
HAP/MOE ^b	0,088 \pm 0,004
LMW/HMW ^c	1,66 \pm 0,05
CAP-O (mg kg⁻¹)	
<i>Dibenzofurane</i>	49 \pm 2
<i>9H-fluorénone</i>	16 \pm 1
<i>Périnaphténone</i>	< LOQ
<i>Anthraquinone</i>	11 \pm 1
<i>Cyclopenta[def]phénanthrone</i>	17 \pm 1
<i>Methylantracène-9,10-dione</i>	< LOQ
<i>Benzo[a]fluorénone</i>	35 \pm 1
<i>Benzanthrone</i>	20 \pm 1
<i>Benzoanthracènedione</i>	< LOQ
<i>Naphtacène-5,12-dione</i>	< LOQ
<i>Benzo[cd]pyrénone</i>	< LOQ
Σ 11 CAP-O ^d	149 \pm 3
CAP-O/HAP ^e	0,097 \pm 0,002

^a Σ 16 HAP : somme des concentrations massiques des 16 HAP US EPA

^b HAP/MOE : ratio entre les concentrations en HAP (g kg⁻¹) et en matière organique extractible (g kg⁻¹)

^c LMW/HMW : somme des concentrations massiques des HAP de faible poids moléculaire (du Naph au Pyr) sur la somme des concentrations massiques des HAP de haut poids moléculaire (du B[a]A au B[ghi]P)

^d Σ 11 CAP-O : somme des concentrations massiques des 11 CAP-O analysés

^e CAP-O/HAP : ratio entre les concentrations en CAP-O et en HAP

La terre CK est riche en matières organiques puisque sa teneur en COT est supérieure à 7% (Tableau 23). Sa teneur en 16 HAP est élevée (plus de 1500 mg kg⁻¹) et constitue environ 10% de la MOE. Les HAP légers et moyens sont majoritaires, notamment le fluoranthène (268 mg kg⁻¹), le pyrène (187 mg kg⁻¹), le naphtalène (148 mg kg⁻¹), le phénanthrène (145 mg kg⁻¹) et le benz[a]anthracène (124 mg kg⁻¹)

¹). Finalement, la teneur en CAP-O est 10 fois plus faible que celle en HAP, ce qui est fréquemment observé dans ce type de sol industriel.

4.4. Caractérisation des eaux en sortie des parcelles lysimétriques

Les eaux ont un pH neutre, une conductivité élevée, un E_h indiquant des conditions légèrement oxydantes et sont riches en sulfates et en chlorures (Tableau 24).

Tableau 24 : Paramètres physico-chimiques et concentrations en anions des eaux en sortie des parcelles lysimétriques (moyenne \pm écart-type/2, n=8)

Caractéristique	Eau en sortie de parcelle
pH dans l'eau	7,24 \pm 0,15
Conductivité ($mS\ cm^{-1}$)	2,61 \pm 0,20
E_h/ESH (mV)	368 \pm 10
Br ($mg\ L^{-1}$)	< LOQ ^a
Cl ($mg\ L^{-1}$)	22,1 \pm 1,5
NO_2^- ($mg\ L^{-1}$)	< LOQ ^a
NO_3^- ($mg\ L^{-1}$)	3,7 \pm 0,6
PO_4^{3-} ($mg\ L^{-1}$)	< LOQ ^a
SO_4^{2-} ($mg\ L^{-1}$)	1551 \pm 304

^a LOQ = 0,050 $mg\ L^{-1}$ (limite de quantification)

Les spectres UV des eaux présentent deux pics d'absorption intenses autour de 225 nm et de 254 nm (Figure 60). Les eaux semblent donc riches en composés organiques légers tels que le naphtalène, l'acénaphène ou l'acénaphthylène par exemple (Crone 2001).

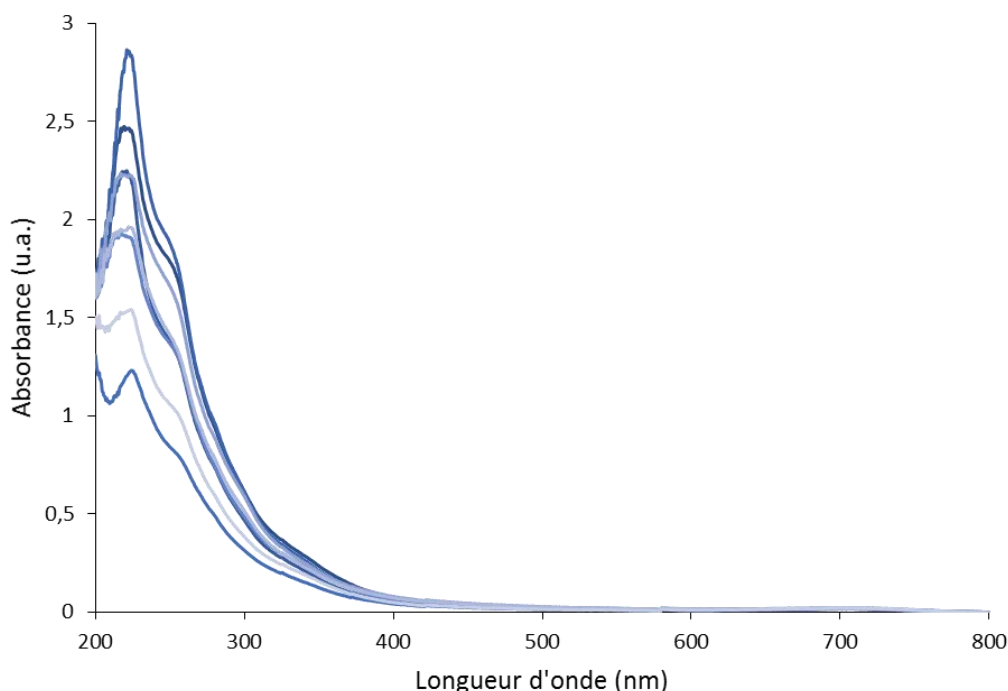


Figure 60 : Spectres UV des eaux en sortie des huit parcelles lysimétriques

Les observations faites en spectrophotométrie UV sont confirmées par les teneurs élevées en COD (> 38 $mg\ L^{-1}$), HAP (> 6 $\mu g\ L^{-1}$) et CAP-O (> 9 $\mu g\ L^{-1}$) (Tableau 25). Seuls les HAP les plus légers sont présents, notamment l'anthracène (2,99 $\mu g\ L^{-1}$), l'acénaphthylène (1,62 $\mu g\ L^{-1}$) et le fluorène (1,53 $\mu g\ L^{-1}$). Les CAP-O sont présents en quantités plus élevées que les HAP, surtout l'anthraquinone (3,16 $\mu g\ L^{-1}$).

¹), le cyclopenta[def]phénanthrone (2,19 µg L⁻¹), la 9H-fluorénone (1,93 µg L⁻¹) et la méthylantracène-9,10-dione (1,42 µg L⁻¹). Les CAP ne constituent toutefois que 0,04% du COD.

Tableau 25 : Teneurs en COD, HAP et CAP-O des eaux en sortie des parcelles lysimétriques (moyenne ± écart-type/2)

	Eau en sortie de parcelle
COD (mg L⁻¹)^a	38,6 ± 4,1
HAP (µg L⁻¹)^b	
<i>Naphtalène</i>	< LOQ ^c
<i>Acénaphtylène</i>	1,62 ± 0,07
<i>Acénaphène</i>	< LOQ ^c
<i>Fluorène</i>	1,53 ± 0,16
<i>Phénanthrène</i>	< LOQ ^c
<i>Anthracène</i>	2,99 ± 0,14
<i>Fluoranthène</i>	0,42 ± 0,02
<i>Pyrène</i>	< LOQ ^c
<i>Benz[a]anthracène</i>	< LOQ ^c
<i>Chrysène</i>	< LOQ ^c
<i>Benzo[b]fluoranthène</i>	< LOQ ^c
<i>Benzo[k]fluoranthène</i>	< LOQ ^c
<i>Benzo[a]pyrène</i>	< LOQ ^c
<i>Indeno[1,2,3-c,d]pyrène</i>	< LOQ ^c
<i>Dibenzo(ah)anthracène</i>	< LOQ ^c
<i>Benzo[ghi]pérylène</i>	< LOQ ^c
Σ 16 HAP^d	6,56 ± 0,07
CAP-O (µg L⁻¹)^b	
<i>Dibenzofurane</i>	< LOQ ^c
<i>9H-fluorénone</i>	1,93 ± 0,10
<i>Périnaphténone</i>	0,36 ± 0,04
<i>Anthraquinone</i>	3,16 ± 0,07
<i>Cyclopenta[def]phénanthrone</i>	2,19 ± 0,46
<i>Méthylantracène-9,10-dione</i>	1,42 ± 0,15
<i>Benzo[a]fluorénone</i>	< LOQ ^c
<i>Benzanthrone</i>	< LOQ ^c
<i>Benzoanthracènedione</i>	< LOQ ^c
<i>Naphtacène-5,12-dione</i>	< LOQ ^c
<i>Benzo[cd]pyrénone</i>	< LOQ ^c
Σ 11 CAP-O^e	9,06 ± 0,61
CAP-O/HAP^f	1,38 ± 0,08

^a n = 4

^b n = 2

^c LOQ = 0,24 µg L⁻¹ (limite de quantification)

^d Σ 16 HAP : somme des concentrations massiques des 16 HAP US EPA

^e Σ 11 CAP-O : somme des concentrations massiques des 11 CAP-O analysés

^f CAP-O/HAP : ratio entre les concentrations en CAP-O et en HAP

5. Résultats

5.1. Dégradation de la MOE et des CAP dans la terre CK suite aux traitements oxydants

5.1.1. Teneurs résiduelles obtenues après traitement

La valeur limite en HAP de 50 mg kg⁻¹ fixée par l'Arrêté français du 12 décembre 2014 pour considérer un sol comme inerte n'a été atteinte pour aucun des traitements mis en œuvre (Tableau 26). Cependant, une forte diminution des teneurs en MOE et CAP est généralement observée, surtout avec les modalités permanganate (M et MP) : elle atteint jusqu'à 88% avec M sept jours après la fin du traitement. Seule la modalité persulfate sans soutien thermique (S) conduit à une baisse plus limitée.

Tableau 26 : Teneurs en MOE, HAP et CAP-O de la terre CK dans les parcelles lysimétriques après traitement oxydant (moyenne ± écart-type/2, n=2)

	MOE (g kg ⁻¹)	16 HAP US EPA (mg kg ⁻¹)	11 CAP-O (mg kg ⁻¹)	HAP/MOE ^a	CAP-O/MOE ^b
État initial	17,5 ± 1,0	1536 ± 47	149 ± 3	88 ± 4	8,6 ± 0,3
M	7 jours après traitement	2,5 ± 0,1	178 ± 3	74 ± 7	30,8 ± 4,0
	2 mois après traitement	2,2 ± 0,1	224 ± 17	82 ± 8	37,6 ± 3,4
MP	7 jours après traitement	3,4 ± 1,0	247 ± 45	67 ± 14	22,3 ± 2,1
	2 mois après traitement	4,0 ± 0,4	420 ± 59	109 ± 12	27,0 ± 0,5
S	7 jours après traitement	14,5 ± 0,4	1058 ± 28	219 ± 9	15,2 ± 1,0
	2 mois après traitement	17,8 ± 1,2	1695 ± 136	150 ± 10	8,5 ± 0,1
SC	7 jours après traitement	7,8 ± 0,4	465 ± 16	93 ± 9	11,8 ± 0,6
	2 mois après traitement	7,1 ± 0,3	390 ± 24	81 ± 5	11,4 ± 0,2

^a HAP/MOE : ratio entre les concentrations en HAP (mg kg⁻¹) et en MOE (g kg⁻¹)

^b CAP-O/MOE : ratio entre les concentrations en CAP-O (mg kg⁻¹) et en MOE (g kg⁻¹)

Les teneurs deux mois après traitement sont plus importantes que les teneurs initiales avec S mais également avec MP et M dans une moindre mesure. Cela pourrait être lié à un effet rebond, *i.e.* à une désorption des polluants organiques initialement non extractibles suite au traitement oxydant, celui-ci modifiant les équilibres entre les différentes phases du sol. Cet effet est plus souvent observé en présence de phases pures, *i.e.* de goudron de houille dans le cas présent. Cependant, la terre CK a été homogénéisée et débarrassée autant que possible de ces dernières avant sa mise en place dans les parcelles lysimétriques. Il n'en reste donc probablement pas assez pour expliquer une telle ré-augmentation. C'est pourquoi une autre hypothèse pourrait être liée à la présence de « pépites résiduelles » de goudron de houille dans les échantillons de sol prélevés.

Suite à ces incertitudes, il a donc été décidé pour le reste de la partie IV.5.1 de ne pas prendre en compte les résultats obtenus deux mois après la fin des traitements oxydants.

Il est important de préciser que ces incertitudes auraient peut-être pu être levées si plus de deux répétitions par traitement oxydant avaient été réalisées. Cependant, plusieurs éléments, tels que le nombre de parcelles lysimétriques disponibles et la durée et le coût des traitements oxydants, nous ont contraints à limiter le nombre de répétitions.

Les ratios HAP/MOE indiquent un appauvrissement général de la MOE en HAP des terres traitées, surtout avec S et SC. Le persulfate est donc un peu plus sélectif que le permanganate. De même, les ratios CAP-O/MOE indiquent un enrichissement de la MOE en CAP-O, surtout avec M et MP. Ces observations sont cohérentes avec les résultats précédemment obtenus au laboratoire (*cf.* III.6.1.2.3).

5.1.2. Prise en compte de l'augmentation de masse des terres pendant traitement

Le traitement oxydant a provoqué une augmentation du volume des huit parcelles, particulièrement avec SC (Figure 61). L'une des causes probables de cette augmentation est la formation de sous-produits solides lors des processus d'oxydation de la terre CK par le permanganate ou le persulfate, notamment :

- dans le cas du permanganate de sodium : formation de dioxyde de manganèse (MnO_2) et de sels à base de sodium ;
- dans le cas du persulfate de sodium : formation de sulfate de sodium (Na_2SO_4).

La confirmation de l'existence de ces sous-produits sera discutée plus en détails ci-après (cf. IV.6.3).

Les teneurs réelles obtenues en fin de traitement (Tableau 26) donnent donc une indication partielle de l'efficacité intrinsèque des traitements car la formation de sous-produits induit une dilution de la pollution. Il est donc nécessaire d'effectuer une correction des teneurs en MOE et CAP des sols pendant et après traitement afin d'évaluer l'efficacité des différentes modalités testées. Deux facteurs de dilution ont été calculés selon deux méthodes puis comparés.

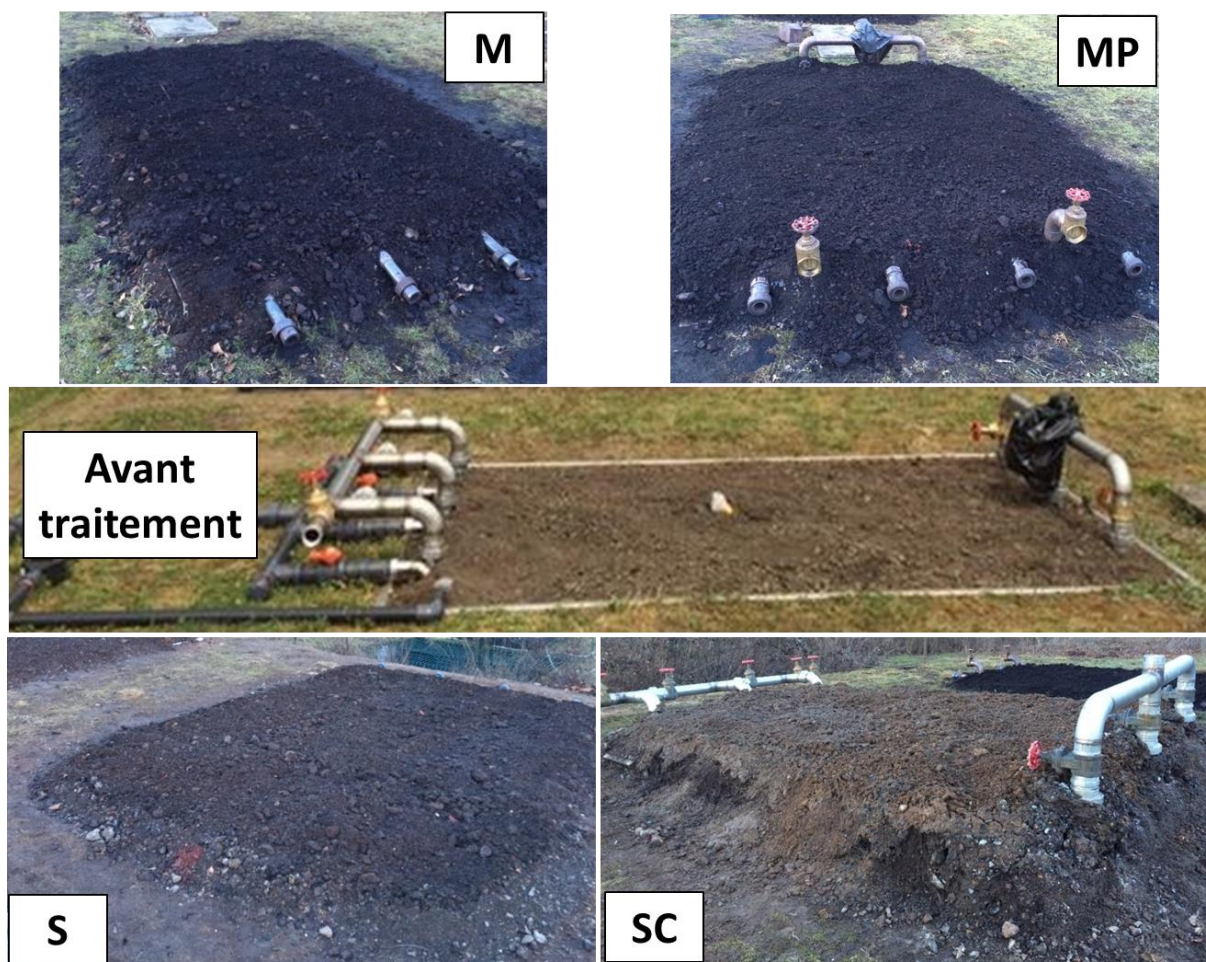


Figure 61 : Etat des parcelles lysimétriques avant et après traitement (M, MP, S et SC)

5.1.2.1. *Correction 1 : à partir de la concentration résiduelle en oxydant dans les eaux après chaque injection*

La concentration résiduelle en oxydant a systématiquement été mesurée suite à chaque injection d'oxydant. Elle donne une indication sur la quantité d'oxydant ayant réagi dans la terre CK et donc

sur la quantité de sous-produits formés à chaque injection. Le facteur de dilution 1 repose sur cette donnée, ainsi que sur d'autres hypothèses :

- les données récoltées par les débitmètres hydrauliques à renversement installés en sortie des parcelles lysimétriques ont indiqué qu'environ 50% du volume d'oxydant injecté était retenu dans les parcelles. La fraction massique d'oxydant retenu dans les parcelles après injection (f_{pl}) est donc fixée à 0,50 ;
- la terre CK constitue 57% de la masse totale d'une parcelle, en considérant égales les densités apparentes de la terre CK (40 cm de profondeur) et du massif drainant (30 cm de profondeur). La justesse de cette hypothèse sera discutée à la fin de cette partie. La fraction massique d'oxydant retenu dans la terre CK après injection (f_{CK}) est donc fixée à 0,57 ;
- lorsque le sous-produit formé est solide (*e.g.* MnO_2), on considère qu'il se retrouve totalement dans la terre CK. La fraction massique de sous-produit solide retenu dans la terre CK (f_{sp}) est donc fixée à 1,00 ;
- lorsque le sous-produit formé peut être liquide ou solide (*e.g.* sels à base de sodium tels que Na_2SO_4), on considère qu'il se retrouve à 50% dans la terre CK (solide), les 50% restants étant évacués en sortie de parcelle (liquide). La fraction massique de sous-produit solide ou liquide retenu dans la terre (f_{sp}) est donc fixée à 0,50 ;

L'augmentation de masse est donc due à la masse d'oxydant retenu dans la terre CK et aux masses de sous-produits formés à chaque injection :

$$FD_{1,i} = \frac{m_f}{m_0} = \frac{m_0 + \sum_i(m_{ox,i} + m_{sp,i})}{m_0} = 1 + \frac{\sum_i(m_{ox,i} + m_{sp,i})}{m_0}$$

$$FD_{1,i} = 1 + \frac{\sum_{i,j}[V_{ox,i} \times [Ox] \times M_{ox} \times f_{pl} \times f_{CK}] + (s \times V_{ox,i} \times [Ox] \times M_{sp,j} \times (1 - f_{pl}) \times f_{sp,j} \times f_{conso,i})}{m_0}$$

Avec :

- $FD_{1,i}$: facteur de dilution 1 de la masse des parcelles lysimétriques suite à la $i^{\text{ème}}$ injection d'oxydant [-] ;
- m_f : masse de terre CK après traitement [kg] ;
- m_0 : masse de terre CK avant traitement (= 3000 kg) ;
- $m_{ox,i}$: masse d'oxydant retenu dans la terre CK suite à sa $i^{\text{ème}}$ injection [kg] ;
- $m_{sp,i}$: masse de sous-produits formés suite à la $i^{\text{ème}}$ injection d'oxydant [kg] ;
- $V_{ox,i}$: volume d'oxydant injecté lors de la $i^{\text{ème}}$ injection [L] ;
- $[Ox]$: concentration de l'oxydant injecté ($NaMnO_4 = 3,83 \text{ mol L}^{-1}$; $Na_2S_2O_8 = 2,24 \text{ mol L}^{-1}$) ;
- M_{ox} : masse molaire de l'oxydant ($NaMnO_4 = 0,142 \text{ kg mol}^{-1}$; $Na_2S_2O_8 = 0,238 \text{ kg mol}^{-1}$) ;
- f_{pl} : fraction massique d'oxydant retenu dans les parcelles après injection (= 0,5) ;
- f_{CK} : fraction massique d'oxydant retenu dans la terre CK après injection (= 0,57) ;
- s : rapport molaire stœchiométrique oxydant/sous-produit ($NaMnO_4/MnO_2 = 1$; $NaMnO_4/Na^+ = 1$; $Na_2S_2O_8/Na^+ = 2$; $Na_2S_2O_8/SO_4^{2-} = 2$) ;
- $M_{sp,j}$: masse molaire du sous-produit j ($MnO_2 = 0,087 \text{ kg mol}^{-1}$; $Na^+ = 0,023 \text{ kg mol}^{-1}$; $SO_4^{2-} = 0,096 \text{ kg mol}^{-1}$) ;
- $f_{sp,j}$: fraction massique de sous-produit j retenu dans la terre CK (j solide = 1 ; j liquide = 0,5) ;
- $f_{conso,i}$: fraction massique d'oxydant consommé après la $i^{\text{ème}}$ injection [-].

Les équations (33) et (34) sont finalement obtenues :

$$FD_{1,i}^{M/MP} = 1 + 6,38 \cdot 10^{-7} \sum_i V_{ox,i} (80,94 + 98,5 f_{conso,i}) \quad (33)$$

$$FD_{1,i}^{S/SC} = 1 + 3,73 \cdot 10^{-7} \sum_i V_{ox,i} (135,66 + 119 f_{conso,i}) \quad (34)$$

Avec :

- $FD_{1,i}^{M/MP}$: facteur de dilution 1 de la masse des parcelles lysimétriques M et MP suite à la $i^{\text{ème}}$ injection de permanganate de sodium 40%_m [-] ;
- $FD_{1,i}^{S/SC}$: facteur de dilution 1 de la masse des parcelles lysimétriques S et SC suite à la $i^{\text{ème}}$ injection de persulfate de sodium 40%_m [-] ;
- $V_{ox,i}$: volume d'oxydant injecté lors de la $i^{\text{ème}}$ injection [L] ;
- $f_{conso,i}$: fraction massique d'oxydant consommé après la $i^{\text{ème}}$ injection [-].

Cette correction repose sur plusieurs hypothèses. C'est pourquoi une analyse de sensibilité a été effectuée à l'aide de plans d'expériences de type Box-Behnken afin de déterminer l'influence de certains paramètres sur la valeur des facteurs de dilution (cf. Annexe 5). Les cinq facteurs étudiés sont le volume d'oxydant injecté (V_{ox}), la fraction massique d'oxydant consommé après injection (f_{conso}), la fraction massique d'oxydant retenu dans les parcelles après injection (f_{pl}), la fraction massique d'oxydant retenu dans la terre CK après injection (f_{ck}) et la fraction massique de sous-produits solides mais pouvant se retrouver à l'état liquide ou solide retenus dans la terre CK (f_{sp}). Les résultats des plans d'expériences ont montré que les cinq facteurs ainsi que la plupart des interactions entre les facteurs avaient une influence significative sur la formation de sous-produits dans la terre CK. De manière plus précise :

- le volume d'oxydant injecté (V_{ox}) est le facteur prédominant, surtout pour les parcelles M et MP,
- la fraction massique d'oxydant retenu dans la terre CK après injection (f_{ck}) est le deuxième facteur prédominant, surtout pour les parcelles S et SC,
- les trois autres facteurs ont surtout une influence lorsqu'ils sont en interaction avec d'autres facteurs.

Le volume d'oxydant injecté est précisément connu donc la correction 1 est bien ajustée sur ce point. En revanche, la fraction massique d'oxydant retenu dans la terre CK est un paramètre estimé donc sa valeur doit donc être soigneusement choisie. Dans la correction 1, la valeur de 0,57 est fixée en considérant que l'oxydant se répartit de manière homogène dans la parcelle, *i.e.* autant dans la terre CK que dans le massif drainant, et que les densités de la terre CK et du massif drainant sont égales. En réalité, il est possible que plus d'oxydant se retrouve dans le massif drainant en fond de parcelle par gravité. De plus, le massif drainant est constitué de sables et de graviers donc est certainement un peu plus dense que la terre CK. Cependant, cette dernière est également assez sableuse (Tableau 21) donc sa densité ne doit être que légèrement plus faible. Par conséquent, fixer la fraction massique d'oxydant retenu dans la terre CK à 0,57 mène probablement uniquement à une légère surestimation des facteurs de dilution 1.

5.1.2.2. Correction 2 : à partir des teneurs en sodium, manganèse, soufre et oxygène des terres après traitement

Les sous-produits formés par les oxydants utilisés sont constitués :

- de manganèse, d'oxygène et de sodium pour le permanganate de sodium,
- de soufre, d'oxygène et de sodium pour le persulfate de sodium.

Il est donc possible de calculer à partir des teneurs en manganèse, oxygène, sodium et soufre de la terre CK avant et après traitement la masse totale de sous-produits formés :

$$FD_2 = \frac{m_f}{m_0} = \frac{m_0 + m_{sp}}{m_0} = 1 + \frac{m_{sp}}{m_0}$$

Avec :

- FD_2 : facteur de dilution 2 de la masse des parcelles lysimétriques suite à l'injection de solution oxydante [-] ;
- m_f : masse de terre CK après traitement [kg] ;
- m_0 : masse de terre CK avant traitement (= 3000 kg) ;
- m_{sp} : masse de sous-produits formés lors du traitement [kg].

Pour cela, un système d'équations à deux inconnues – la masse totale de sous-produits formés (m_{sp}) et la masse finale de terre CK (m_f) – est résolu :

$$\begin{cases} m_{sp} = \sum_j m_{sp,j} = \sum_j ([sp_j]_f \times m_f - [sp_j]_0 \times m_0) \\ m_f = m_0 + m_{sp} \end{cases}$$

Avec :

- $m_{sp,j}$: masse de sous-produit j formé lors du traitement [kg] ;
- $[sp_j]_0$ et $[sp_j]_f$: teneur en sous-produit j de la terre CK avant et après traitement, respectivement [$kg\ kg^{-1}$].

Les teneurs en manganèse, soufre et sodium ont été déterminées par les laboratoires ALcontrol. La teneur en oxygène a été calculée en considérant que :

- pour le permanganate de sodium : 2 moles d'oxygène sont formées par mole de manganèse (MnO_2) ;
- pour le persulfate de sodium : 4 moles d'oxygène sont formées par mole de soufre (SO_4^{2-}).

Le système d'équations précédent permet d'obtenir la masse totale de sous-produits formés lors du traitement (m_{sp}) en fonction de la masse de terre CK avant traitement (m_0). La masse de sous-produits formés en cours de traitement ($i^{\text{ème}}$ injection) est alors calculée en multipliant cette masse totale par le rapport entre le volume d'oxydant injecté suite à la $i^{\text{ème}}$ injection et le volume total d'oxydant injecté (3 m^3 pour le permanganate et 5 m^3 pour le persulfate). Les équations (35) et (36) sont ainsi obtenues :

$$FD_{2,i}^{M/MP} = 1 + \frac{V_{ox,0 \rightarrow i}}{3} \times \frac{(1,58[Mn]_f + [Na]_f) - (1,58[Mn]_0 + [Na]_0)}{1 - (1,58[Mn]_f + [Na]_f)} \quad (35)$$

$$FD_{2,i}^{S/SC} = 1 + \frac{V_{ox,0 \rightarrow i}}{5} \times \frac{(3[S]_f + [Na]_f) - (3[S]_0 + [Na]_0)}{1 - (3[S]_f + [Na]_f)} \quad (36)$$

Avec :

- $FD_{2,i}^{M/MP}$: facteur de dilution 2 de la masse des parcelles lysimétriques M et MP suite à la $i^{\text{ème}}$ injection de permanganate de sodium [-] ;
- $FD_{2,i}^{S/SC}$: facteur de dilution 2 de la masse des parcelles lysimétriques S et SC suite à la $i^{\text{ème}}$ injection de persulfate de sodium [-] ;
- $V_{ox,0 \rightarrow i}$: volume d'oxydant injecté entre le début du traitement et la $i^{\text{ème}}$ injection [m^3] ;
- $[Mn]_0$ et $[Mn]_f$: teneur en manganèse de la terre CK avant et après traitement, respectivement [$kg\ kg^{-1}$] ;
- $[Na]_0$ et $[Na]_f$: teneur en sodium de la terre CK avant et après traitement, respectivement [$kg\ kg^{-1}$] ;
- $[S]_0$ et $[S]_f$: teneur en soufre de la terre CK avant et après traitement, respectivement [$kg\ kg^{-1}$].

5.1.2.3. Choix de la correction 1 ou 2

Les augmentations de masse calculées avec la correction 1 varient peu entre les quatre modalités de traitement, au contraire de la correction 2 (Figure 62). La correction 2 est également nettement plus importante que la correction 1, hormis avec les parcelles S pour lesquelles elles sont équivalentes. Les parcelles SC et M sont les plus influencées par les deux corrections. Pour un même volume injecté, la correction 1 indique une plus grosse augmentation de masse avec M (facteur de dilution de 1,30 en fin de traitement). Au contraire, la correction 2 indique une plus grosse augmentation de masse avec SC (facteur de dilution de 2,13 en fin de traitement), ce qui a réellement été observé (Figure 61).

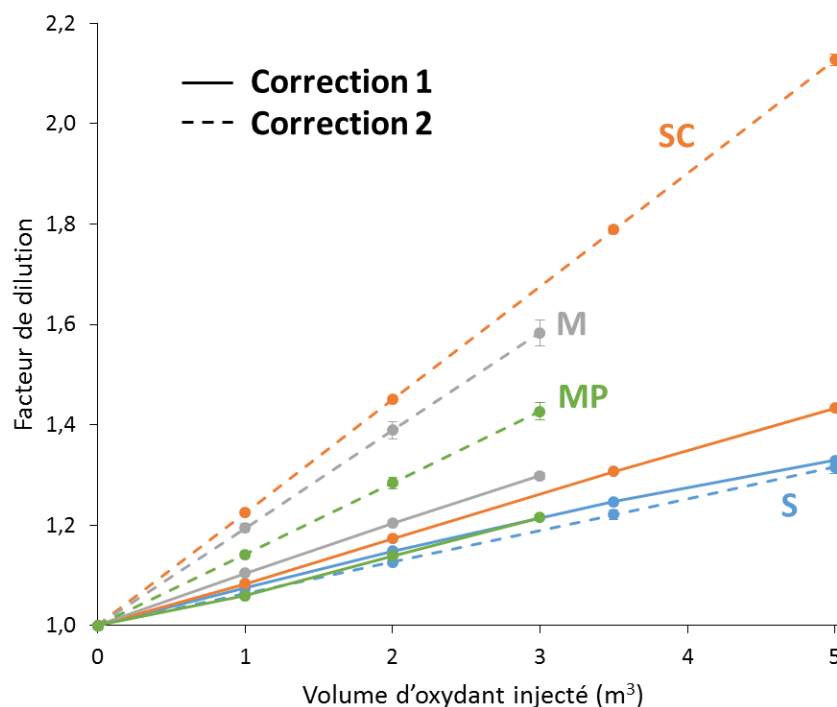


Figure 62 : Comparaison des deux corrections de masse de terre CK calculées et liées à la formation de sous-produits solides lors des traitements oxydants.

Le facteur de dilution est le rapport des masses de terre CK pendant et avant traitement.

La correction 1 a l'avantage d'être ajustée à chaque nouvelle injection d'oxydant car elle est fondée sur les concentrations résiduelles en oxydant sortant des parcelles lysimétriques suite à leur injection. Cependant, le calcul du facteur de dilution repose sur beaucoup d'hypothèses et d'estimations.

La correction 2 a, quant à elle, l'avantage d'être fondée sur les teneurs réelles en manganèse, soufre et sodium de la terre CK avant et après traitement. Cependant, ces teneurs n'ont pas été mesurées en cours de traitement donc le facteur de dilution considère qu'un certain volume d'oxydant aboutit toujours à la formation de la même masse de sous-produits. Les masses de terre CK sont donc moins précisément corrigées en cours de traitement.

Suite à ces différentes observations, la **correction 2** a été choisie pour sa plus grande justesse en fin de traitement. Il faut toutefois garder en tête qu'elle est certainement légèrement surestimée car elle ne prend notamment pas en compte la mobilisation potentielle d'autres éléments de la terre CK lors du traitement.

5.1.3. Dégradations corrigées de la MOE, des HAP et des CAP-O

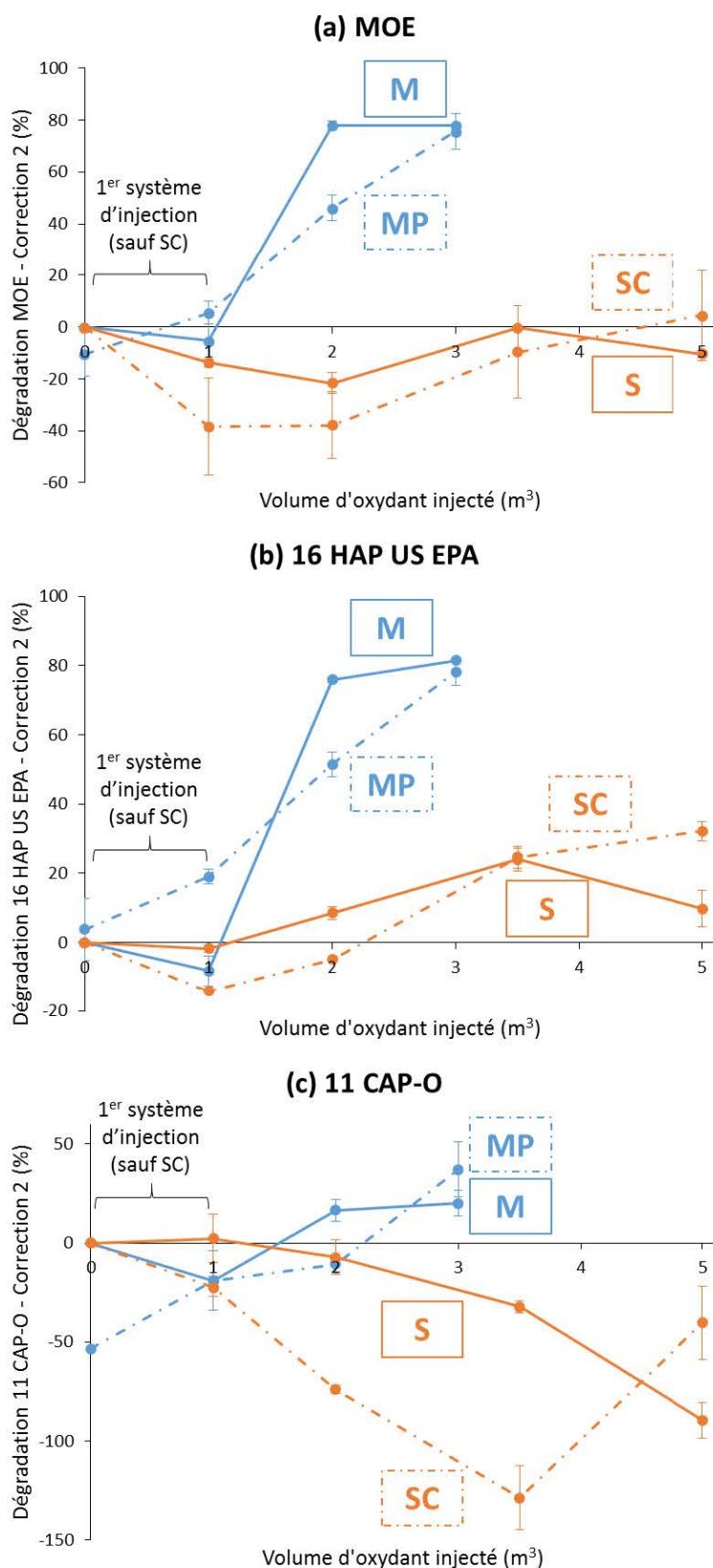


Figure 63 : Dégradations corrigées (a) de la MOE, (b) des 16 HAP et (c) des 11 CAP-O dans les parcelles de terre CK traitées au permanganate (M), préchauffées et traitées au permanganate (MP), traitées au persulfate (S) et chauffées et traitées au persulfate (SC)

5.1.3.1. Traitements à base de permanganate (M et MP)

→ Parcelles lysimétriques M :

Avec M, aucune dégradation significative n'est observée après 1 m³ de permanganate injecté, *i.e.* lorsque le premier système d'injection d'oxydant est en place (*cf.* IV.3.4.1.1). L'obtention de dégradations même légèrement négatives est probablement plutôt liée à la correction effectuée (*cf.* IV.5.1.2.3), qui surestime légèrement la formation de sous-produits et donc la dilution de la terre CK lorsque le traitement appliqué est peu efficace.

L'installation du second système d'injection (*cf.* IV.3.4.1.2) aboutit à une dégradation élevée de la MOE et des 16 HAP : elle atteint 78 et 76% respectivement après 2 m³ injectés, puis se stabilise à 78 et 82% après 3 m³ injectés (Figure 63.a et b). Les 11 CAP-O sont plus faiblement impactés par le traitement puisque seuls 17 et 20% sont dégradés après 2 et 3 m³ injectés, respectivement (Figure 63.c).

→ Parcelles lysimétriques MP :

La dégradation de la MOE et des 16 HAP est plus progressive avec MP qu'avec M mais atteint des niveaux équivalents aux parcelles M (76% et 78% respectivement après 3 m³ injectés). Des CAP-O sont formés suite au préchauffage de la terre CK (54%) puis dégradés par le permanganate (37% après 3 m³ injectés).

Le préchauffage ne semble pas dégrader la MOE ou les 16 HAP, au contraire de ce qui a précédemment été observé (*cf.* III.6.1.2). Cependant, les teneurs mesurées dans l'un des duplicats juste après préchauffage ne sont pas cohérentes avec le reste de la cinétique d'injection : elles sont supérieures à l'état initial et aboutissent à un écart-type jusqu'à deux fois plus élevé que ceux calculés pour le reste du traitement. Cette observation est donc à nuancer et pourrait être attribuée à une hétérogénéité de l'échantillon de sol prélevé (*cf.* IV.5.1.1). Afin d'obtenir une cinétique cohérente, la dégradation des HAP dans l'échantillon incertain a été arbitrairement ajustée en modifiant l'écart entre les taux de dégradation des duplicats MP₁ et MP₂ (Tableau 27) : une dégradation de HAP est cette fois-ci observée lors du préchauffage, puis le 1^{er} m³ de permanganate injecté n'aboutit à aucune dégradation supplémentaire. On retrouverait donc un comportement similaire à celui des parcelles M avec cet ajustement.

Tableau 27 : Ajustement de la dégradation corrigée des HAP dans l'une des parcelles MP après préchauffage. MP₁ et MP₂ sont les duplicats des parcelles MP.

Volume injecté (m ³)	Dégradation corrigée des HAP (%) Sans ajustement				Dégradation corrigée des HAP (%) Avec ajustement			
	MP ₁	MP ₂	MP ₂ - MP ₁	Moyenne ± Ecart-type/2	MP ₁	MP ₂	MP ₂ - MP ₁	Moyenne ± Ecart-type/2
0 *	-14	22	36	4 ± 9	18	22	4	20 ± 1
1	15	23	9	19 ± 2	15	23	9	19 ± 2
2	44	58	14	51 ± 4	44	58	14	51 ± 4
3	70	86	15	78 ± 4	70	86	15	78 ± 4

* Dégradation après préchauffage de la terre CK

5.1.3.2. Traitements à base de persulfate (S et SC)

Une augmentation des teneurs en MOE est observée dans les parcelles traitées au persulfate (Figure 63.a). Ce comportement particulier a déjà été précédemment observé (cf. Annexe 3) et pourrait plutôt être lié à l'étape d'extraction des échantillons de sols avant analyse GC-MS : des sels tels que le sulfate de sodium pourraient également avoir été extraits, rendant les teneurs en MOE obtenues peu comparables et exploitables. Il semble donc plus pertinent d'évaluer l'efficacité des traitements au persulfate à partir des teneurs en CAP et non en MOE.

Une dégradation limitée des 16 HAP est observée dans les parcelles S et SC (10 et 32% après 5 m³ injectés respectivement ; Figure 63.b). Le persulfate thermiquement activé semble donc légèrement plus efficace que le persulfate seul. Cependant, tout comme cela a été le cas avec l'une des parcelles MP, la teneur en HAP mesurée dans l'un des duplicats S après 5 m³ de persulfate injectés n'est pas cohérente avec le reste de la cinétique d'injection puisqu'elle est redevenue proche de l'état initial. Cette observation est donc une nouvelle fois à nuancer et pourrait être attribuée à une hétérogénéité de l'échantillon de sol prélevé (cf. IV.5.1.1). Afin d'obtenir une cinétique cohérente, la dégradation des HAP dans l'échantillon incertain a été arbitrairement ajustée en modifiant l'écart entre les taux de dégradation des duplicats S₁ et S₂ (Tableau 28) : une dégradation de HAP comparable à celle obtenue dans les parcelles lysimétriques SC est cette fois-ci observée. L'activation thermique n'aurait donc pas d'influence notable sur la dégradation des HAP avec cet ajustement.

Tableau 28 : Ajustement de la dégradation corrigée des HAP dans l'une des parcelles S après 5 m³ de persulfate injectés. S₁ et S₂ sont les duplicats des parcelles S.

Volume injecté (m ³)	Dégradation corrigée des HAP (%) Sans ajustement				Dégradation corrigée des HAP (%) Avec ajustement			
	S ₁	S ₂	S ₂ - S ₁	Moyenne ± Ecart-type/2	S ₁	S ₂	S ₂ - S ₁	Moyenne ± Ecart-type/2
1	-4	0	4	-2 ± 1	-4	0	4	-2 ± 1
2	5	12	7	9 ± 2	5	12	7	9 ± 2
3,5	17	30	13	24 ± 3	17	30	13	24 ± 3
5	20	-1	-21	10 ± 5	20	39	19	30 ± 5

Finalement, des CAP-O sont continuellement formés au cours du traitement des parcelles S jusqu'à atteindre 89% de formation en fin de traitement (Figure 63.c). Une formation encore plus importante de CAP-O est observée dans les parcelles lysimétriques SC jusqu'à 3,5 m³ de persulfate injectés (129%), puis le dernier m³ et demi injecté aboutit à une dégradation de 89% des CAP-O précédemment formés. Il ne reste donc plus que 40% de CAP-O supplémentaires dans les parcelles lysimétriques SC par rapport à l'état initial en fin de traitement.

5.1.3.3. Conclusions intermédiaires

Les traitements à base de permanganate conduisent à une dégradation élevée de la MOE et des HAP. Des CAP-O sont d'abord formés avant d'être légèrement dégradés. Le préchauffage de la terre CK avant oxydation ne semble pas nécessaire, au contraire de ce qui a précédemment été montré au laboratoire (cf. III.6.1).

Les traitements au persulfate thermiquement activé ou non semblent quant à eux peu efficaces, d'autant plus qu'ils mènent à une formation élevée de CAP-O.

5.2. Evolution de la température dans la terre CK pendant le traitement oxydant

Des thermocouples ont été installés dans les parcelles (4 dans MP et SC et 2 dans M et S) afin de suivre l'évolution de la température de la terre pendant les traitements. Cependant, plusieurs d'entre eux ont été dégradés lors de l'oxydation, surtout avec le persulfate. Il n'est donc présenté ici que les données acquises les plus fiables.

5.2.1. Evolution de la température dans les parcelles lysimétriques traitées au permanganate

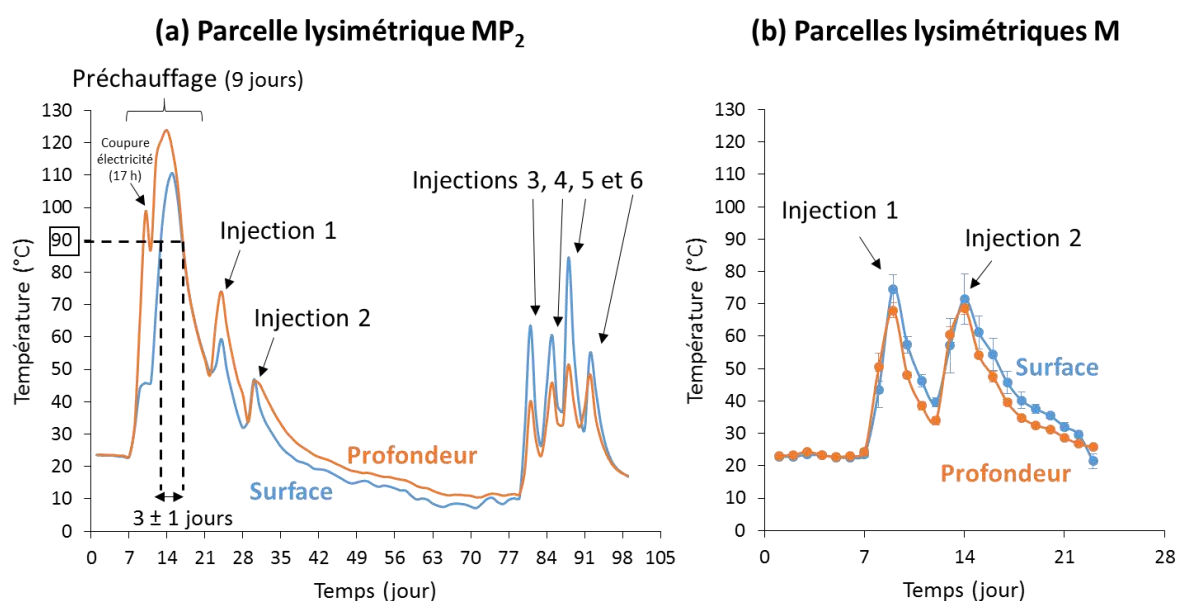


Figure 64 : Evolution de la température de la terre CK à 15 cm (« surface ») et 35 cm (« profondeur ») de profondeur pendant le traitement oxydation des parcelles (a) MP et (b) M.

Une injection correspond à un volume de 0,5 m³ de permanganate.

5.2.1.1. Parcelles lysimétriques MP

→ Préchauffage de la terre CK :

Les expériences effectuées au laboratoire ont montré qu'un préchauffage de la terre à 90 °C pendant un jour au minimum suffisait à augmenter de manière significative la dégradation des CAP par le permanganate (cf. III.6.2.1). C'est donc l'objectif fixé pour les essais en parcelles lysimétriques.

Les parcelles MP ont été préchauffées pendant 9 jours (Figure 64.a). La température de l'air chaud était de 125 °C les 7 premiers jours et 90 °C les 2 derniers jours. Une température d'au moins 90 °C a été relevée dans l'ensemble des thermocouples les 2 derniers jours de chauffage dans la première parcelle duplicat et les 4 derniers jours de chauffage dans la deuxième parcelle duplicat.

Une montée en température rapide, homogène et conforme à l'objectif fixé a donc été obtenue dans les parcelles MP, malgré une coupure d'électricité de 17 h qui a légèrement refroidi la terre en profondeur mais pas en surface.

→ Oxydation de la terre CK préchauffée :

Les injections de permanganate induisent un dégagement de chaleur important dans les parcelles lysimétriques MP (Figure 64.a).

Suite à la première injection (0,5 m³), la température de la terre CK est plus élevée en profondeur (jusqu'à 74 °C) qu'en surface (jusqu'à 59 °C). La combinaison de deux éléments pourrait expliquer ce comportement :

- avec le premier système d'injection, une répartition homogène de l'oxydant est obtenue en profondeur mais pas en surface. Le contact entre la terre CK et le permanganate est donc meilleur en profondeur ;
- la terre CK préchauffée est encore à 49 °C au moment de la première injection. Or, il a déjà été montré que la réactivité du permanganate augmentait avec la température (Almendros *et al.* 1989; De Weert *et al.* 2014; Siegrist *et al.* 2011).

Le permanganate réparti uniformément dans un milieu chaud réagit donc plus vivement.

Lors de la deuxième injection d'oxydant, les températures en surface et en profondeur sont égales (jusqu'à 47 °C). En revanche, lorsque le deuxième système d'injection est en place, la température en surface augmente nettement suite à chaque injection (jusqu'à 84 °C). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la surface des parcelles lysimétriques est temporairement noyée et donc saturée en oxydant au moment de l'injection, induisant alors une température plus élevée que dans un milieu moins saturé en oxydant.

5.2.1.2. Parcelles lysimétriques M

Dans les parcelles M, la température de la terre n'a été suivie que lors des deux premières injections de permanganate (Figure 64.b). La température a nettement augmenté après chaque injection, autant en profondeur qu'en surface (jusqu'à 75 °C). Cependant, aucune dégradation significative de la MOE et des HAP n'a été observée (*cf.* IV.5.1.3.1). Ce comportement sera discuté dans la partie ci-dessous (*cf.* IV.5.2.1.3).

Cette élévation importante de température pourrait en partie expliquer les taux de dégradation similaires de la MOE et des CAP obtenus dans les parcelles lysimétriques M et MP. En effet, les résultats obtenus en laboratoire montrent une nette augmentation de l'efficacité du permanganate lorsque la terre CK était préalablement chauffée. Les deux premières injections de permanganate dans les parcelles M pourraient donc avoir induit un préchauffage « chimique » de la terre CK, équivalent au préchauffage « physique » mis en œuvre dans les parcelles MP.

5.2.1.3. Réactivité exothermique du permanganate

Des recherches bibliographiques ont été effectuées afin d'expliquer le dégagement de chaleur important provoqué par l'injection de permanganate dans les parcelles lysimétriques M et MP.

L'augmentation de température observée pourrait être liée à l'utilisation de solutions de permanganate très concentrées. En effet, la fiche de sécurité du permanganate de sodium 40% utilisé précise qu'il existe un risque de réaction exothermique violente en cas de contact avec des matières incompatibles (acides, peroxydes, agents de réduction, matières combustibles, poudres métalliques) ou de chauffage (135 °C). Pour des raisons de sécurité, le permanganate n'est généralement pas utilisé à des concentrations supérieures à 20% dans un contexte de remédiation de sites et sols pollués (Siegrist *et al.* 2011). Le caractère exothermique de la réaction entre le permanganate et les polluants organiques n'est donc pas clairement identifié, d'autant plus que la température du milieu traité n'est à notre connaissance pas suivie.

L'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) a recensé plus de 4000 réactions chimiques exothermiques (Leleu and Triolet 2003). Ce rapport indique que le permanganate de potassium réagit de manière exothermique avec 15 composés organiques (*e.g.* diméthylformamide, glycérol, sucre) ou inorganiques (*e.g.* acide sulfurique, arsenic, peroxyde d'hydrogène, phosphore). Trois documents sont notamment cités et rapportent qu'une réaction explosive peut avoir lieu entre le permanganate et la matière organique.

Cependant, un dégagement de chaleur est également observé quand aucune dégradation significative de MOE et CAP n'a lieu. En effet, la MOE et les CAP des parcelles M sont en grande partie dégradés lorsque le 2^{ème} m³ de permanganate est injecté alors que :

- la terre CK monte déjà en température lors de l'injection du 1^{er} m³ de permanganate,
- après 2 m³ injectés, les eaux en sortie des parcelles lysimétriques M sont toujours plus chaudes et moins concentrées en permanganate que celles en sortie des parcelles lysimétriques MP (Figure 65), alors que de la dégradation est observée dans ces dernières.

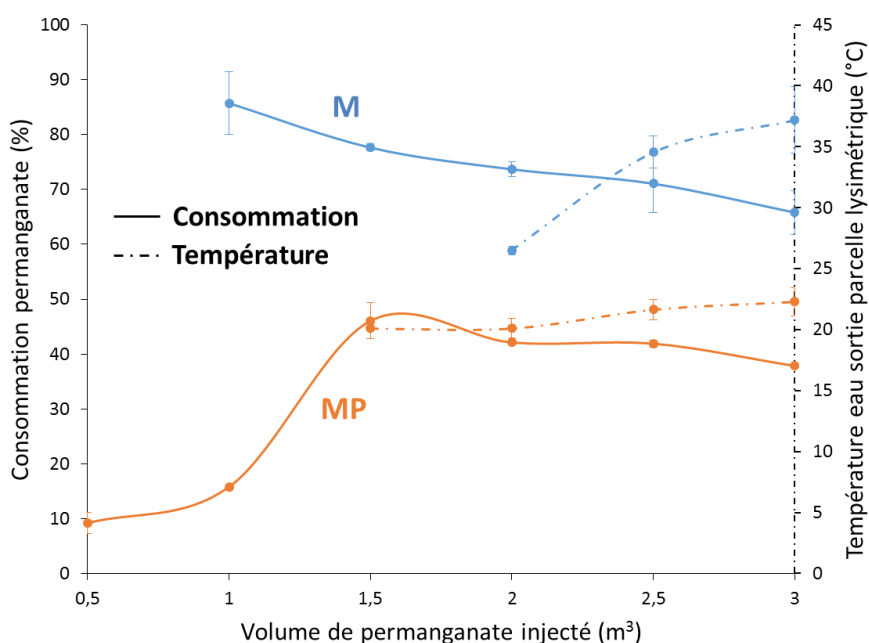
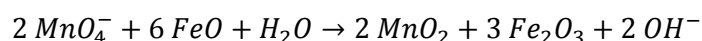


Figure 65 : Concentration résiduelle en permanganate et température des eaux en sortie des parcelles M et MP suite à l'injection de permanganate.

La consommation est le rapport (%) entre la concentration résiduelle en permanganate dans les eaux en sortie de parcelle et la concentration initiale de la solution injectée.

Par conséquent, il serait possible que le permanganate réagisse de manière exothermique avec des composés autres que les contaminants organiques, tels que des phases minérales oxydables ou à l'état réduit. La terre CK est notamment riche en fer (Tableau 22). Considérons donc à titre d'exemple la réduction de l'oxyde de fer^{II} (FeO) en oxyde de fer^{III} (Fe₂O₃) par le permanganate selon la réaction suivante :



En utilisant les enthalpies de formation standard ΔH_f° des composés⁶, il est possible de calculer l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$ à 25 °C (données disponibles pour KMnO₄ et KOH) :

⁶ http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/03/CHIM310B/pdf/chim310b_table1.pdf (consulté le 07/04/2017)

$$\Delta_r H^0 = 2 \Delta H_{f, MnO_2}^0 + 3 \Delta H_{f, Fe_2O_3}^0 + 2 \Delta H_{f, KOH}^0 - 2 \Delta H_{f, KMnO_4}^0 - 6 \Delta H_{f, FeO}^0 - \Delta H_{f, H_2O}^0$$

$$\Delta_r H^0 = 2(-521) + 3(-822) + 2(-426) - 2(-813) - 6(-266) - (-242)$$

$$\Delta_r H^0 = -896 \text{ kJ mol}^{-1} \ll 0$$

L'enthalpie de réaction étant largement négative, l'oxydation d'oxyde de fer^{II} par le permanganate est très exothermique. Des réactions parasites et exothermiques sont donc bien susceptibles d'avoir lieu et pourraient expliquer une partie des dégagements de chaleur observés.

5.2.2. Evolution de la température dans les parcelles lysimétriques SC

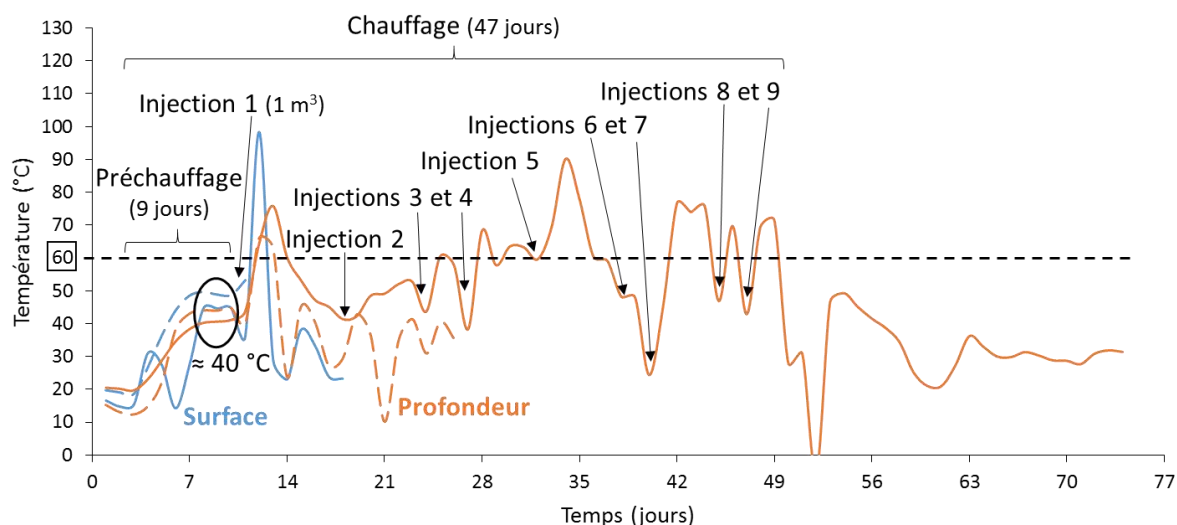


Figure 66 : Evolution de la température de la terre CK à 15 cm (« surface ») et 35 cm (« profondeur ») de profondeur pendant le traitement de la parcelle lysimétrique SC₂

La température des terres traitées au persulfate a été délicate à suivre : un seul thermocouple de l'une des parcelles SC a récolté des données relativement fiables pendant la totalité du traitement.

Suite aux résultats obtenus au laboratoire, l'objectif fixé est d'activer le persulfate à 60 °C (cf. III.6.2.2). Le point critique à contrôler est de réussir à chauffer la solution de persulfate dans la terre CK avant qu'elle n'atteigne le massif drainant situé au fond des parcelles.

Les parcelles SC ont donc légèrement été préchauffées avant la première injection afin de chauffer plus rapidement le persulfate. Une température de 40 °C environ a été atteinte au bout de 9 jours de préchauffage en faisant varier la température de l'air chaud entre 150 et 300 °C (Figure 66).

Dans un premier temps, il a été décidé d'utiliser le deuxième système d'injection dès le début du traitement et d'injecter non pas 0,5 mais 1 m³ d'oxydant à débit faible (0,2 m³ h⁻¹). Le but était de se rapprocher du volume poreux du massif drainant et de la terre CK (environ 1,5 m³) afin d'obtenir un noyage plus important de la terre et de laisser le temps au persulfate de chauffer dans la terre et non dans le massif drainant. La température de l'air chaud a également été augmentée jusqu'à 380 °C, la température initiale de la solution de persulfate n'étant que de 12 °C. Des tentatives de préchauffage de cette solution avant injection avaient préalablement été effectuées mais s'étaient révélées inefficaces à cause de déperditions thermiques trop importantes.

Au contraire de ce qui été attendu, l'injection de persulfate a induit une augmentation conséquente de la température de la terre, endommageant une bonne partie des thermocouples installés. Un bullage et un dégagement de vapeur importants se sont produits à la surface des parcelles et une couche solide noirâtre (terre calcinée ?) s'est progressivement formée (Figure 67). La température de la solution oxydante surnageante a été relevée à plus de 53 °C en cours d'injection. Dans de telles conditions, le persulfate se décompose avant même d'attaquer la pollution organique, rendant le traitement inefficace. L'apport d'air chaud a donc été interrompu avant la fin de l'injection et remis en route le lendemain pour continuer le traitement. Les paramètres d'injection et de chauffage ont alors été réajustés afin de mieux contrôler la température :

- le volume d'oxydant injecté a été diminué à 0,5 m³ afin de limiter la présence de solution oxydante surnageante en surface,
- la température de l'air chaud a été diminuée entre 250 et 350 °C selon la température de l'air extérieur.

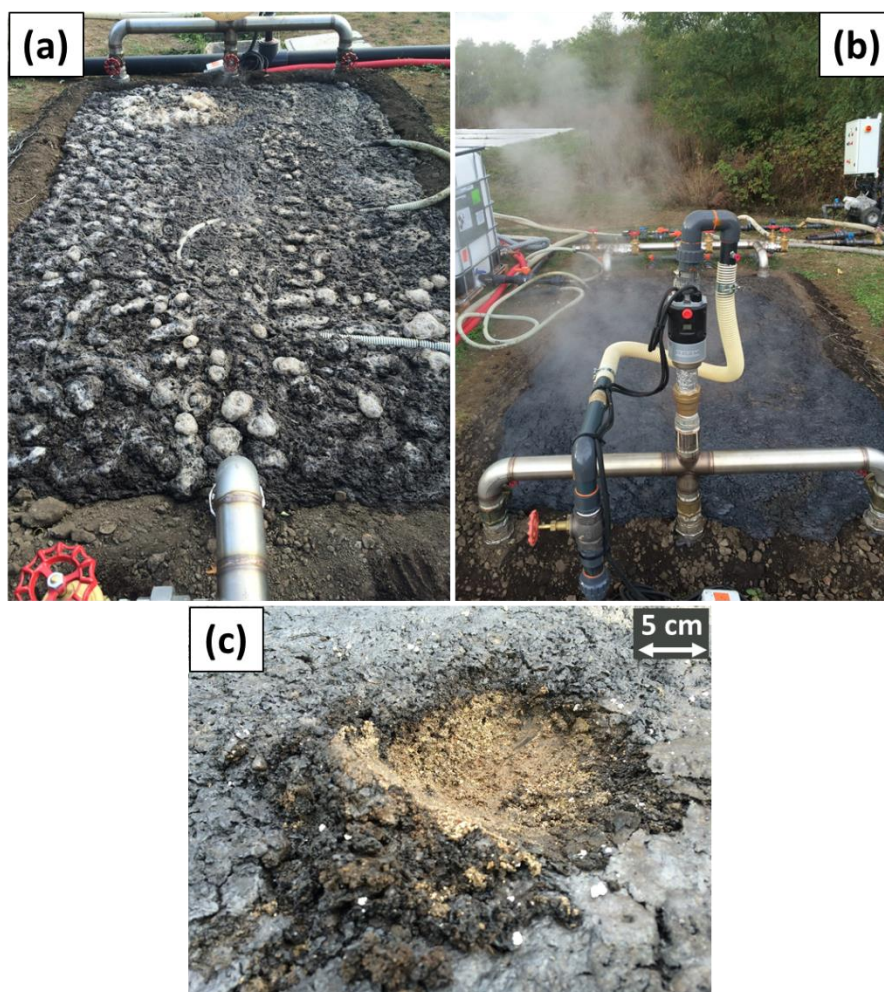


Figure 67 : Réaction exothermique violente lors de la première injection de persulfate dans les parcelles SC : (a) bullage, (b) dégagement de vapeur et (c) formation de couches aux couleurs contrastées en surface

Les injections suivantes ont systématiquement provoqué une baisse puis une ré-augmentation de la température de la terre CK (Figure 66). Le dernier thermocouple opérationnel indique que des températures variant autour des 60 °C fixés ont été maintenues jusqu'à l'arrêt du chauffage, qui aura finalement duré 47 jours.

5.3. Suivi des eaux en sortie des parcelles lysimétriques

5.3.1. Concentration résiduelle en oxydant et température des eaux

5.3.1.1. Parcelles lysimétriques M et MP

L'application de permanganate induit systématiquement une augmentation de la température des eaux en sortie des parcelles : elles sont de 21 °C en moyenne avec MP et augmentent jusqu'à 37 °C avec M, la température initiale des cuves d'oxydant étant d'environ 10 °C (Figure 65). Une consommation de permanganate élevée et diminuant légèrement avec le volume injecté est également observée avec M. Elle reste tout de même de 66% en fin de traitement. Avec MP, le premier m³ de permanganate injecté induit une faible consommation d'oxydant (maximum 16%). Elle augmente à 46% lorsque le deuxième système d'injection est mis en place, puis diminue légèrement pour atteindre 38% en fin de traitement. La consommation d'oxydant et la température des eaux sont donc significativement plus élevées avec M. Les taux de dégradation de la MOE et des CAP étant équivalents pour M et MP, l'hypothèse de consommation parasite du permanganate avec M est la plus probable, comme discuté précédemment (cf. IV.5.2.1.3).

5.3.1.2. Parcelles lysimétriques S et SC

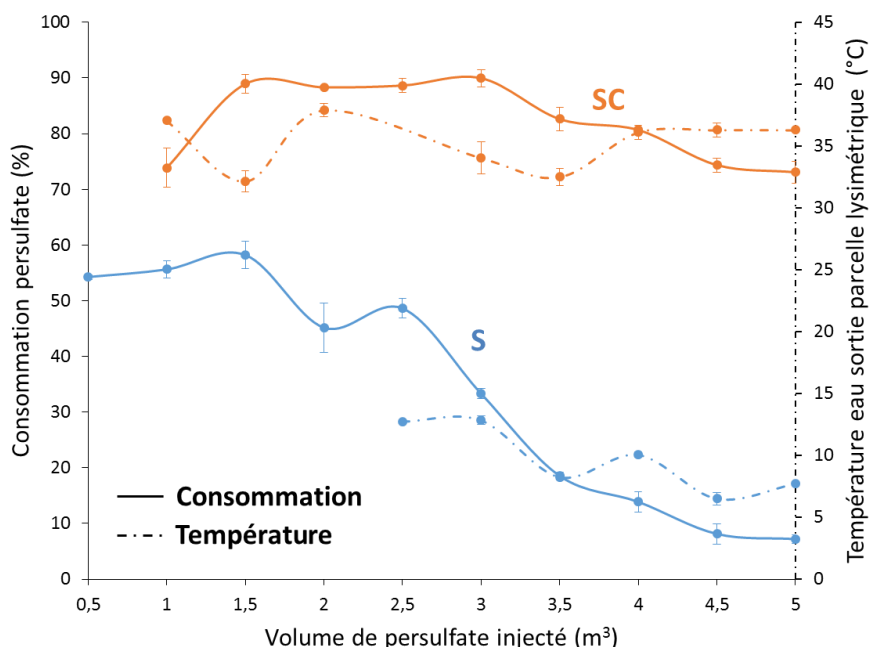


Figure 68 : Concentration résiduelle en persulfate et température des eaux en sortie des parcelles S et SC suite à l'injection de persulfate.

La consommation est le rapport (%) entre la concentration résiduelle en persulfate dans les eaux en sortie de parcelle et la concentration initiale de la solution injectée.

Des consommations de persulfate et des températures élevées (en moyenne 82% et 35 °C, respectivement) sont observées dans les eaux en sortie des parcelles SC tout au long du traitement (Figure 68). Dans les parcelles S, la consommation de persulfate est plus faible et diminue significativement au cours du traitement (de 54 à 7 %). La température des eaux est également plus faible et proche de la température initiale des cuves d'oxydant (environ 10 °C). Le chauffage des parcelles SC a donc un impact notable sur le persulfate. Cependant, les dégradations de MOE et CAP dans les parcelles lysimétriques S et SC sont proches : la consommation élevée de persulfate observée avec SC serait donc plutôt liée à une décomposition thermique du persulfate et à une consommation parasite des radicaux libres formés (« radical scavenging »).

5.3.2. pH et potentiel d'oxydo-réduction (E_h) des eaux

Le pH et le E_h des eaux en sortie des parcelles lysimétriques M et MP restent proches de ceux de la solution initiale de permanganate (pH = 7,48 et E_h = 835 mV ; Figure 69.a). Une légère alcalinisation est d'abord observée, le pH initial de la terre CK (8,4) étant plus élevé que celui de la solution de permanganate, mais elle s'atténue au fur et à mesure du traitement pour se rapprocher de ce dernier.

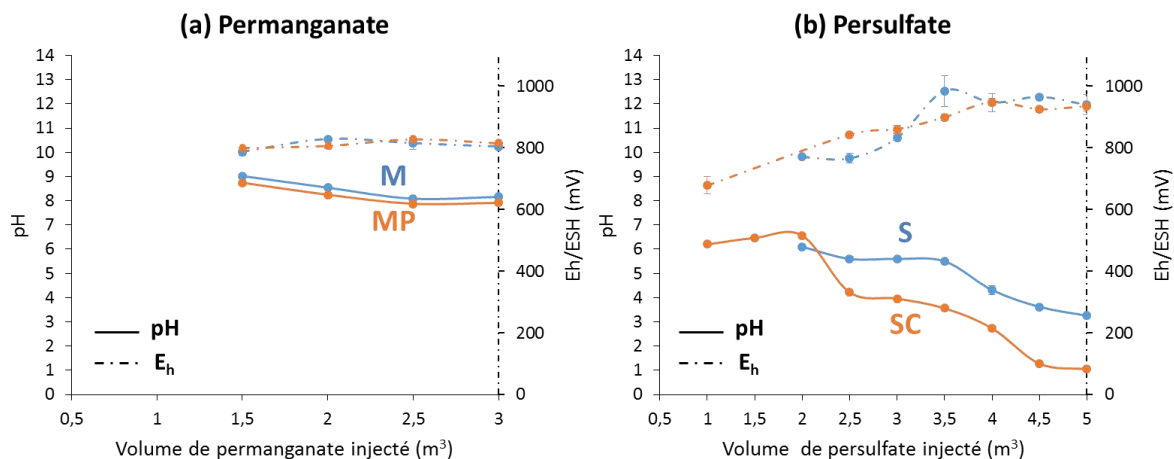


Figure 69 : pH et potentiel d'oxydo-réduction (E_h) par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) des eaux en sortie des parcelles lysimétriques traitées (a) au permanganate et (b) au persulfate

Plus de variations sont observées dans les eaux en sortie des parcelles lysimétriques S et SC (Figure 69.b). Le pH, d'abord proche de la neutralité, diminue ensuite jusqu'à atteindre des valeurs de 3,26 et 1,05 pour S et SC, respectivement. Les composés à l'origine du pouvoir tampon de la terre CK sont donc probablement progressivement dégradés au cours du traitement, surtout avec SC. Pour sa part, E_h augmente jusqu'à atteindre une valeur finale de 935 mV. Le pH et E_h se rapprochent donc au fur et à mesure du traitement de ceux de la solution initiale de persulfate (pH = 0,49 et E_h = 1245 mV).

6. Analyse technique, économique et environnementale des traitements oxydants

6.1. Analyse technique

6.1.1. Traitements à base de permanganate

Le permanganate concentré est un comburant puissant, qui s'enflamme rapidement en cas de fuites dans le réseau d'injection (Figure 70.a et b).

De plus, du dioxyde de manganèse se déposait progressivement dans le réseau d'injection. Ce dernier devait donc régulièrement être nettoyé afin de maintenir une bonne circulation de l'oxydant.

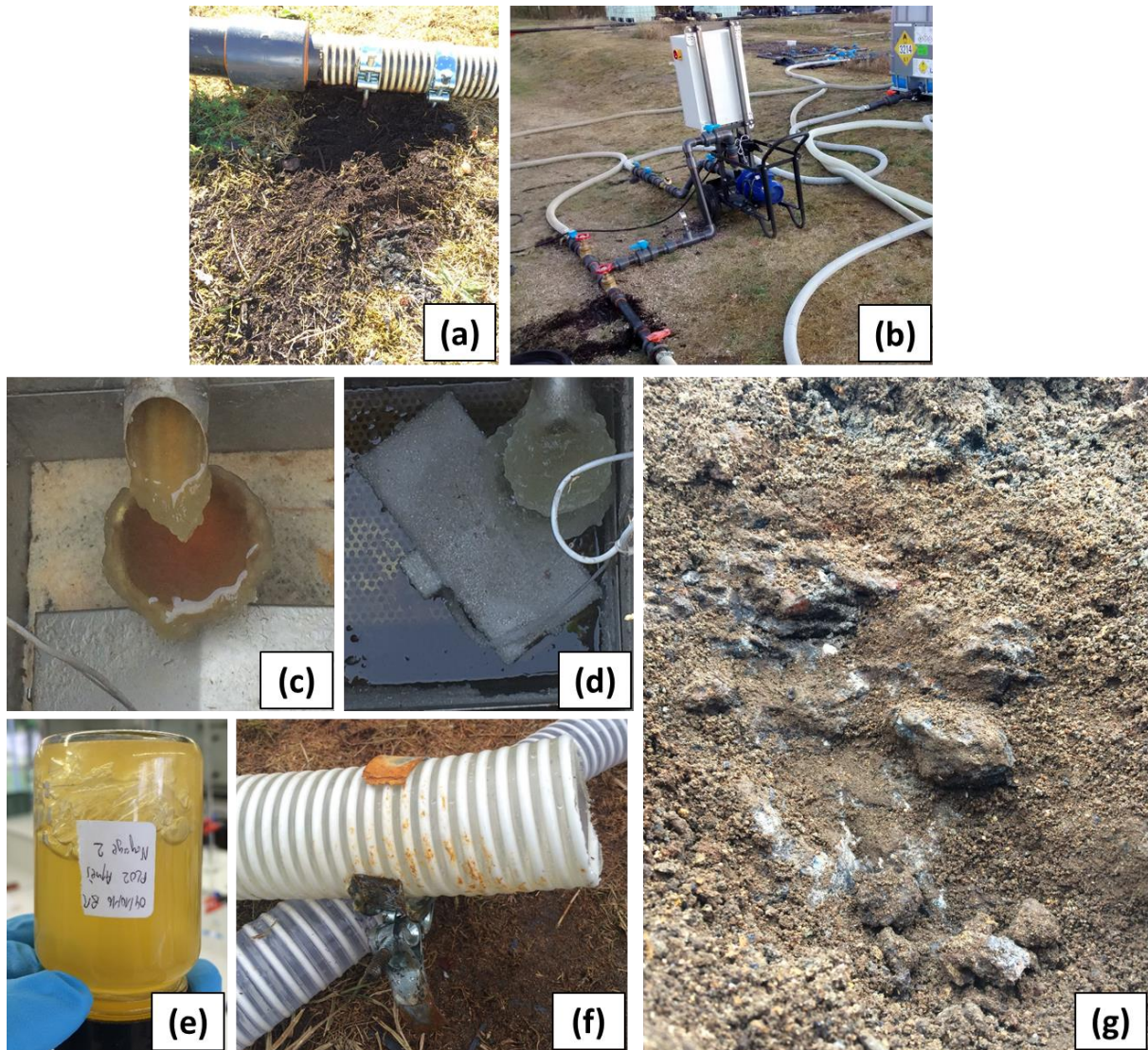


Figure 70 : Différents problèmes techniques rencontrés lors des traitements au permanganate (a et b) ou au persulfate (c à g)

6.1.2. Traitements à base de persulfate

Le persulfate concentré :

- recristallisait rapidement, obstruant le réseau d'injection et les canalisations en sortie des parcelles (Figure 70.c, d et e). L'ensemble du dispositif expérimental devait donc être systématiquement nettoyé après chaque injection ;
- est acide et donc corrosif (Figure 70.f). Du matériel inox ou plastique a donc exclusivement dû être utilisé ;
- bulle à haute pression, ce qui empêche son injection à débit élevé (cavitation dans le corps des pompes centrifuge).

De plus, un durcissement important de la terre CK a été observé dans les quatre parcelles traitées au persulfate (Figure 70.g), ce qui a complexifié le prélèvement homogène des sols.

6.1.3. Mise en œuvre des oxydations avec soutien thermique

Le deuxième système d'injection des oxydants a permis d'obtenir un contact satisfaisant entre l'oxydant et la terre CK. La mise en œuvre du préchauffage convectif s'est également aisément effectuée puisque la répartition de l'air chaud ainsi que la température de la terre CK étaient facilement contrôlables.

En revanche, le couplage chauffage/oxydation dans les parcelles SC était plus difficilement contrôlable (cf. IV.5.2.2). Le chauffage conductif répartissait notamment de manière plus hétérogène l'air chaud dans les trois tubes inox, dont la température variait fréquemment. Le réglage des vannes en entrée et sortie des tubes devait par conséquent être régulièrement réajusté afin d'homogénéiser le chauffage des parcelles SC.

6.2. Analyse économique

L'impact économique des différents traitements mis en œuvre dans les parcelles lysimétriques a été déterminé en sommant le coût des oxydants à celui du soutien thermique éventuellement apporté. La consommation électrique des pompes a dans un premier temps été négligé.

La consommation électrique liée au chauffage de l'air extérieur a été estimée en comparant la consommation électrique du site lors du chauffage des parcelles à celle de l'année précédente à la même période (octobre et novembre 2015). Pour les gammes de températures appliquées (jusqu'à 350 °C), l'équation (37) a été déterminée :

$$C(T) = \frac{T}{5} \quad (37)$$

Avec :

- T : température de l'air chaud [°C] ;
- C(T) : consommation électrique journalière permettant de chauffer l'air extérieur à une température T [kWh j⁻¹].

Cette équation, établie de manière empirique avec les données disponibles, ne semble pas homogène car elle relie une consommation électrique à une température. L'unité du dénominateur (= 5) devrait donc être le [°C j kWh⁻¹] mais n'a ici pas de signification physique claire.

Le coût des quatre traitements a ensuite été évalué en fonction des conditions optimales déterminées pour chaque traitement et détaillées ci-dessous.

Avec les parcelles M, le 1^{er} m³ d'oxydant a servi à préchauffer chimiquement la terre CK, puis le 2^{ème} m³ d'oxydant a permis d'obtenir une dégradation quasiment maximale des contaminants organiques. Le 3^{ème} m³ n'a donc pas été pris en compte.

Avec les parcelles MP, le 1^{er} m³ d'oxydant n'a abouti à aucune dégradation significative, probablement à cause de la faible efficacité du premier système d'injection mis en place. Seuls les 2 m³ suivants ont donc été pris en compte. De plus, la température de l'air chaud lors du préchauffage a été maintenue à 125 °C mais sa durée a été diminuée de 9 à 7 jours car :

- une coupure d'électricité de 17 h a eu lieu,
- la terre CK a atteint 90 °C pendant minimum 2 jours, alors qu'un seul jour suffisait.

Avec les parcelles S, le 1^{er} m³ d'oxydant a également été écarté de l'étude pour la même raison que les parcelles MP (système d'injection mal adapté). Seuls les 4 m³ suivants ont été pris en compte.

Avec les parcelles SC, la température appliquée lors de l'injection du 1^{er} m³ était très élevée et a mené à une décomposition trop rapide du persulfate. Seuls les 4 m³ suivants ont donc été pris en compte. Pour le chauffage, une température moyenne de l'air chaud de 300 °C et une durée de chauffage de 6 semaines ont été fixés.

Tableau 29 : Estimation du coût (€ H.T.) des différents traitements mis en œuvre dans les parcelles lysimétriques

		M	MP	S	SC
Oxydant (40%<i>m</i>)	Volume (m³)	2	2	4	4
	Coût (€ m⁻³)	3195	3195	960	960
	Coût de l'oxydant (€)	6390	6390	3840	3840
Chauffage	Durée (j)	-	7	-	42
	Consommation (kWh j⁻¹)	-	25	-	60
	Coût	-	20	-	305
Prix par parcelle lysimétrique (€) ^a		6390	6410	3840	4145
Prix à la tonne de terre traitée <i>in situ</i> (€ t⁻¹) ^b		1420	1425	850	920

^a : prix du kWh égal à 0,12183 € (tarif réglementé au 6 février 2017)

^b : une parcelle lysimétrique équivaut à environ 4,5 t de terre traitée *in situ* (en considérant que la fraction supérieure à 8 cm – non prélevée pour le remplissage des parcelles lysimétriques – représente 20% de la masse totale de terre)

Malgré les plus faibles volumes appliqués, le coût élevé du permanganate de sodium implique que les traitements à base de permanganate sont presque 2 fois plus chers que ceux à base de persulfate (Tableau 29). Le coût du chauffage et surtout du préchauffage est faible par rapport à celui des oxydants. La consommation électrique des pompes peut donc bien être négligée.

Le traitement usuellement mis en œuvre dans le cadre d'une forte contamination en HAP (> 1000 mg kg⁻¹) de la zone non saturée d'un sol est :

- l'excavation des terres polluées (en moyenne 10 € t⁻¹ ; (Colombano *et al.* 2010)),
- le traitement des terres excavées en centre spécialisé (140 € t⁻¹ ; SITA FD Jeandelaincourt, France),
- le remblaiement du site traité par de la terre végétale (en moyenne 15 € t⁻¹ ⁷).

Le coût de cette filière classique est d'environ 165 € t⁻¹ (hors transport), ce qui est entre 5 et 9 fois moins cher que les traitements testés en parcelles lysimétriques.

6.3. Analyse environnementale

6.3.1. Traitements à base de permanganate

En accord avec les taux de dégradation élevés de la MOE et des CAP, l'application de permanganate induit une dégradation significative du COT (50 et 48% avec les parcelles M et MP, respectivement ; dégradation corrigée ; Tableau 30).

Bien que la terre CK initiale soit légèrement basique, son pH a augmenté de plus d'un point après traitement, comme cela a déjà été observé dans plusieurs travaux (Chen *et al.* 2009; Sirguy *et al.* 2008). Cela est cohérent avec la réaction théorique d'oxydation des HAP par le permanganate à des pH compris entre 3,5 et 12, qui conduit notamment à la formation d'ions hydroxydes (*cf.* I.3.2.1). Des recherches supplémentaires ont également été effectuées afin de confirmer la nature du sous-produit du permanganate formé lors du traitement :

- les parcelles M et MP sont devenues de plus en plus noires au cours du traitement ;

⁷ <http://www.monequerre.fr/devis-terrassement-tarif-au-m3-et-infos-pratiques/>

- le diagramme de Pourbaix du manganèse montre que les deux composés noirâtres susceptibles de se former à pH et E_h élevés sont l'oxyde de manganèse^{III} ($Mn_2O_{3(s)}$) et l'oxyde de manganèse^{IV} ($MnO_{2(s)}$) ;
- une nette augmentation du bruit de fond ainsi qu'une bosse amorphe importante sont observées sur les diffractogrammes (DRX) des parcelles lysimétriques M et MP après traitement (cf. Annexe 6.2). Le premier point indique que le manganèse (fluorescent dans le tube en cobalt utilisé en DRX) est présent en concentration importante dans l'échantillon analysé, ce qui est en accord avec les analyses élémentaires effectuées (Tableau 30). Le deuxième point indique que des composés amorphes sont présents en concentration importante dans l'échantillon analysé. Or, l'oxyde de manganèse^{III} est généralement cristallin, au contraire de l'oxyde de manganèse^{IV}.

Le sous-produit du permanganate probablement formé lors du traitement est donc bien MnO_2 . Le point à charge nulle de ce dernier variant entre 2,5 et 4,7, sa surface est chargée négativement en milieu basique (Sirguy *et al.* 2008). La formation progressive de $MnO_{2(s)}$ pourrait donc également expliquer l'augmentation de pH observée.

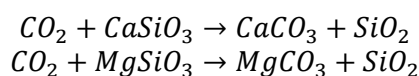
Tableau 30 : Caractéristiques de la terre CK dans les parcelles lysimétriques M et MP avant traitement et deux mois après traitement (moyenne \pm écart-type/2, n=2).

* Masse de terre CK corrigée avec le facteur de dilution 2 (cf. IV.5.1.2.2).

	M			MP		
	Etat initial	Etat final	Etat final corrigé*	Etat initial	Etat final	Etat final corrigé*
COT (%)	7,5	2,4 \pm 0,1	3,7 \pm 0,3	10,0	3,7 \pm 0,5	5,2 \pm 0,8
pH	8,4	9,8 \pm 0,1	-	8,2	9,6 \pm 0,1	-
Carbonates (%)^a	16,0	15,0 \pm 0,1	24,0 \pm 0,4	12,0	15,0 \pm 0,5	21,0 \pm 0,5
Mn (g kg⁻¹)	7,1	210,0 \pm 5,0	-	9,4	170,0 \pm 5,0	-
Na (g kg⁻¹)	0,7	43,5 \pm 2,3	-	1,0	41,0 \pm 0,5	-
S (g kg⁻¹)	16,0	4,5 \pm 0,1	7,1 \pm 0,3	25,0	8,3 \pm 0,7	11,8 \pm 1,1
Fe (g kg⁻¹)	120,0	69,0 \pm 1,0	109,2 \pm 0,2	72,0	62,0 \pm 2,5	88,3 \pm 2,5
As (mg kg⁻¹)	95	66 \pm 3	104 \pm 3	91	74 \pm 1	105 \pm 2
Cd (mg kg⁻¹)	1,8	0,8 \pm 0,1	1,2 \pm 0,1	1,6	0,7 \pm 0,1	1,1 \pm 0,1
Cr (mg kg⁻¹)	94	50 \pm 1	78 \pm 1	74	51 \pm 1	73 \pm 1
Cu (mg kg⁻¹)	49	29 \pm 1	45 \pm 1	57	29 \pm 1	41 \pm 1
Hg (mg kg⁻¹)	1,2	0,7 \pm 0,1	1,0 \pm 0,1	1,6	1,0 \pm 0,1	1,4 \pm 0,1
Pb (mg kg⁻¹)	320	195 \pm 3	310 \pm 1	280	215 \pm 3	310 \pm 7
Ni (mg kg⁻¹)	49	28 \pm 2	44 \pm 2	31	24 \pm 1	34 \pm 1
Zn (mg kg⁻¹)	980	540 \pm 15	850 \pm 10	610	515 \pm 18	730 \pm 16

^a : équivalent $CaCO_3$

Une formation de carbonates est observée dans les parcelles lysimétriques M et MP (50 et 75%, respectivement). Une hypothèse pouvant expliquer ce comportement est l'altération des silicates en carbonates. En effet, la dégradation importante de carbone organique observée avec M et MP conduit à la formation de dioxyde de carbone. Une partie de ce dioxyde de carbone pourrait alors être dissous dans l'eau et former des ions hydrogénocarbonates, ces derniers réagissant finalement avec les silicates pour former des carbonates (Berner *et al.* 1983) :



Dans les équations précédentes, $CaSiO_3$ et $MgSiO_3$ correspondent à n'importe quel silicate calcique et magnésien, alors que SiO_2 correspond à un silicate sédimentaire.

Comme cela l'a également été observé en DRX et au MEB (cf. Annexe 6), les teneurs finales de la terre CK en Mn et en Na, tous deux apportés par l'oxydant, augmentent considérablement : elles sont respectivement 30 et 60 fois plus élevées que les teneurs initiales avec M, et 20 et 40 fois plus élevées avec MP. En termes de quantités molaires, environ 2 fois plus de Mn que de Na est apporté par le traitement. Or, le permanganate de sodium (NaMnO_4) contient la même quantité molaire de Mn et Na. Par conséquent, environ 50% du Na reste probablement piégé sous la forme de sels dans la terre CK, les 50% restants étant lessivés avec les eaux en sortie des parcelles lysimétriques.

Au contraire du Mn et du Na, les teneurs en autres ETM de la terre CK sont systématiquement plus faibles après traitement, surtout avec M. Cependant, une fois les teneurs finales corrigées, elles deviennent équivalentes voire supérieures aux teneurs initiales avec MP, probablement à cause d'une légère surestimation de la correction 2. Les diminutions observées sont donc probablement liées à la dilution de la terre CK à cause des sous-produits d'oxydation formés plutôt qu'à une mobilisation de ces éléments lors du traitement.

6.3.2. Traitements à base de persulfate

En accord avec les taux de dégradation de la MOE et des CAP obtenus dans les parcelles lysimétriques SC, le COT est lui aussi faiblement dégradé (25% ; dégradation corrigée ; Tableau 11). Dans les parcelles lysimétriques S, aucune dégradation significative du COT n'est observée.

Les traitements au persulfate induisent une diminution importante du pH de la terre CK, surtout avec SC. Cette acidification est probablement la cause principale de l'altération des carbonates quasi-totale avec S et totale avec SC.

Tableau 31 : Caractéristiques de la terre CK dans les parcelles lysimétriques S et SC avant traitement et deux mois après traitement (moyenne \pm écart-type/2, $n=2$).

* Masse de terre CK corrigée avec le facteur de dilution 2 (cf. IV.5.1.2.2).

	S			SC		
	Etat initial	Etat final	Etat final corrigé*	Etat initial	Etat final	Etat final corrigé*
COT (%)	7,9	6,9 \pm 0,5	9,1 \pm 0,7	8,8	3,1 \pm 0,1	6,6 \pm 0,2
pH	8,5	6,4 \pm 0,2	-	8,4	2,7 \pm 0,1	-
Carbonates (%)^a	18,0	2,0 \pm 0,1	3,0 \pm 0,1	17,0	< 0,2	< 0,4
S (g kg⁻¹)	15,0	83,5 \pm 2,3	-	18,0	160,0 \pm 0,1	-
Na (g kg⁻¹)	0,7	24,0 \pm 1,0	-	0,7	75,5 \pm 2,3	-
Mn (g kg⁻¹)	6,8	5,8 \pm 0,1	7,6 \pm 0,8	8,1	2,4 \pm 0,1	5,1 \pm 0,2
Fe (g kg⁻¹)	100,0	80,5 \pm 0,8	105,9 \pm 1,5	110,0	42,0 \pm 2,5	89,4 \pm 5,8
As (mg kg⁻¹)	94	86 \pm 1	113 \pm 3	97	41 \pm 1	86 \pm 11
Cd (mg kg⁻¹)	1,5	1,0 \pm 0,1	1,3 \pm 0,1	1,4	0,4 \pm 0,1	0,8 \pm 0,1
Cr (mg kg⁻¹)	91	71 \pm 1	93 \pm 1	91	33 \pm 1	69 \pm 2
Cu (mg kg⁻¹)	55	93 \pm 1	122 \pm 1	49	15 \pm 1	31 \pm 1
Hg (mg kg⁻¹)	1,2	1,0 \pm 0,1	1,3 \pm 0,1	1,4	0,6 \pm 0,1	1,2 \pm 0,1
Pb (mg kg⁻¹)	330	260 \pm 5	340 \pm 10	330	165 \pm 8	350 \pm 14
Ni (mg kg⁻¹)	48	37 \pm 1	48 \pm 1	45	10 \pm 1	21 \pm 1
Zn (mg kg⁻¹)	940	720 \pm 35	950 \pm 36	920	170 \pm 10	360 \pm 19

^a : équivalent CaCO_3

Comme cela l'a également été observé en DRX et au MEB (cf. Annexe 6), les teneurs finales de la terre CK en S et en Na, apportés par l'oxydant, augmentent considérablement : elles sont respectivement 5 et 35 fois plus élevées que les teneurs initiales avec les parcelles S, et 10 et 110 fois

plus élevées avec les parcelles SC. De plus, la quantité de matière de soufre (S) apportée est environ 2 fois plus importante que celle de sodium (Na). Or, le sulfate de sodium formé lors du traitement (Na_2SO_4 , confirmé par DRX ; cf. Annexe 6.2) contient 2 fois moins de S que de Na. Par conséquent, environ 75% du Na est lessivé avec les eaux en sortie des parcelles lysimétriques.

Finalement, les teneurs en ETM de la terre CK sont généralement plus faibles après traitement, surtout avec SC. Une fois les teneurs finales corrigées, elles deviennent équivalentes aux teneurs initiales dans les parcelles S mais une diminution moyenne de 30% est encore observée dans les parcelles SC. La forte acidification de la terre CK avec SC a donc induit une mobilisation partielle des ETM dans les eaux. Le plomb et le zinc, initialement présents en quantités élevées, ont un comportement opposé : le plomb n'est pas mobilisé alors que plus de 60% du zinc l'est. En revanche, la teneur en cuivre des parcelles S est doublée après traitement. Cette observation est probablement liée à la corrosion du matériel en laiton – vannes, débitmètres, colliers de serrage *etc.* – utilisé lors des premières injections de persulfate dans les parcelles S (cf. IV.6.1). Ce dernier a ensuite été remplacé par du matériel en plastique ou en inox pour la fin du traitement des parcelles S et pour l'intégralité du traitement des parcelles SC, ce qui explique que la teneur en cuivre de la terre CK n'a pas augmenté avec SC. La teneur en zinc – le deuxième composé majoritaire du laiton – n'a quant à elle pas augmenté avec S, mais ce dernier semble plus lessivable que le cuivre au vu des pertes observées avec SC (37 et 61% pour le cuivre et le zinc, respectivement).

Les mêmes tendances – acidification, altération des carbonates, lessivage des métaux, comportement opposé du plomb et du zinc – ont déjà été observées dans les travaux de thèse de Fabien Laurent visant à étudier en lysimètres l'impact du persulfate activé par du peroxyde d'hydrogène sur une terre de cokerie similaire à la terre CK (Laurent 2012). Seule l'augmentation conséquente de la teneur en cuivre dans les parcelles lysimétriques S n'a pas été constatée.

6.3.3. Emissions de dioxyde de carbone (CO_2)

6.3.3.1. Emissions de CO_2 liées au chauffage de la terre CK

Les taux d'émission de CO_2 dépendent des filières de production d'électricité et de la saison. En France, le mix énergétique est dominé par le nucléaire donc les taux d'émission de CO_2 sont relativement faibles, surtout au printemps et en été (en moyenne 15-20 $\text{kg}_{\text{CO}_2} \text{MWh}^{-1}$ en 2015 (RTE 2016)). En automne et en hiver, la consommation électrique augmente principalement à cause du chauffage. La France doit donc importer plus d'électricité pour subvenir aux besoins. Le mix énergétique des pays frontaliers étant dominé par les énergies fossiles, les taux d'émission de CO_2 augmentent donc en conséquence (en moyenne 55-65 $\text{kg}_{\text{CO}_2} \text{MWh}^{-1}$ en 2015 (RTE 2016)).

Nos essais en parcelles lysimétriques ont eu lieu de septembre à décembre 2016. Les émissions de CO_2 sont donc :

- pour le préchauffage d'une parcelle lysimétrique MP : $7 \text{ j} \times 25 \text{ kWh j}^{-1} \times 60 \cdot 10^{-3} \text{ kg}_{\text{CO}_2} \text{ kWh}^{-1} = 10,5 \text{ kg}_{\text{CO}_2}$, ce qui correspond à 2,3 kg de CO_2 par tonne de terre traitée *in situ* ;
- pour le chauffage d'une parcelle lysimétrique SC : $42 \text{ j} \times 60 \text{ kWh j}^{-1} \times 60 \cdot 10^{-3} \text{ kg}_{\text{CO}_2} \text{ kWh}^{-1} = 151,2 \text{ kg}_{\text{CO}_2}$, ce qui correspond à 33,6 kg de CO_2 par tonne de terre traitée *in situ*.

Si les traitements avaient été effectués en été, les émissions de CO_2 auraient été nettement plus faibles pour deux raisons :

- les températures extérieures auraient été plus élevées donc il aurait moins fallu chauffer les parcelles pour atteindre les températures voulues,
- les taux d'émission de CO_2 sont plus de 3 fois plus faibles en été qu'en hiver en France.

6.3.3.2. Emissions de CO₂ liées à l'oxydation des contaminants organiques

Il n'était techniquement pas faisable de mesurer le CO₂ émis lors du traitement des parcelles. De plus, à notre connaissance le CO₂ n'est pas suivi dans les travaux sur l'ISCO de sols contaminés par des HAP. L'émission de CO₂ a donc été estimée en considérant la minéralisation du carbone organique (COT) de la terre CK en CO₂ (équation 38 ci-après).

$$[CO_2]_{\text{émis}} = \frac{M_{CO_2}}{M_C} \times ([COT]_{t_0} - [COT]_{t_f}) \quad (38)$$

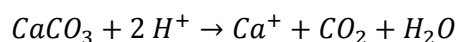
Avec :

- [CO₂]_{émis} : quantité de CO₂ émise suite à la minéralisation du carbone organique de la terre CK [g kg⁻¹];
- M_{CO₂} et M_C : masses molaires du dioxyde de carbone et du carbone (= 44 et 12 g mol⁻¹, respectivement);
- [COT]_{t₀} : teneur en COT de la terre CK avant traitement [g kg⁻¹];
- [COT]_{t_f} : teneur corrigée en COT de la terre CK deux mois après traitement [g kg⁻¹].

Cette équation surestime probablement la quantité réelle de CO₂ émise car elle considère une minéralisation totale du carbone organique de la terre CK. En réalité, d'autres composés organiques légers sont probablement volatilisés et/ou lessivés par les eaux. Ils sont donc à l'origine d'une partie de la perte de carbone organique de la terre CK.

6.3.3.3. Consommation ou émission de CO₂ liées à la formation ou à la dissolution de carbonates

Lors des traitements à base de permanganate, une formation de carbonates est observée probablement à cause de l'altération des silicates (cf. IV.6.3.1). Au contraire, lors des traitements à base de persulfate, une dissolution des carbonates est observée suite à l'acidification des terres traitées (cf. IV.6.3.2) :



Ces deux comportements induisent donc une consommation de dioxyde de carbone dans le cas du permanganate et une émission de dioxyde de carbone de carbone dans le cas du persulfate. La quantité de CO₂ consommée ou émise peut alors être estimée avec l'équation (39) suivante :

$$[\Delta CO_2] = \frac{M_{CO_2}}{M_{CaCO_3}} \times ([CaCO_3]_{t_0} - [CaCO_3]_{t_f}) \quad (39)$$

Avec :

- [ΔCO₂] : quantité de CO₂ consommée ou émise suite à la formation ou à la dissolution des carbonates de la terre CK [g kg⁻¹];
- M_{CO₂} et M_{CaCO₃} : masses molaires du dioxyde de carbone et du carbonate de calcium (= 44 et 100 g mol⁻¹, respectivement);
- [CaCO₃]_{t₀} : teneur en carbonate de calcium de la terre CK avant traitement [g kg⁻¹];
- [CaCO₃]_{t_f} : teneur corrigée en carbonate de calcium de la terre CK deux mois après traitement [g kg⁻¹].

[ΔCO₂] est négatif en cas de consommation de CO₂ et positif en cas d'émission de CO₂.

6.3.3.4. Emissions de CO₂ totales liées aux traitements oxydants

La minéralisation du COT contribue majoritairement aux émissions de CO₂ des traitements oxydants, surtout pour ceux à base de permanganate (Tableau 32). Le traitement à base de persulfate thermiquement activé conduit à une minéralisation plus faible du COT mais est toutefois plus émetteur de CO₂ à cause du chauffage et de la dissolution des carbonates de la terre CK. Enfin, le traitement à base de persulfate n'a pas conduit à une dégradation du COT donc n'émet que peu de CO₂.

Tableau 32 : Quantité de CO₂ émise par tonne de terre traitée *in situ*.

	M	MP	S	SC
Chauffage (kg t⁻¹)	0	2	0	34
Minéralisation du COT (kg t⁻¹)^{a, b}	95	120	-30 ^e	55
Formation ou dissolution des carbonates (kg t⁻¹)^{b, c}	-24	-27	45	50
Quantité totale de CO₂ émise (kg t⁻¹)^d	71	93	15	105

^a : équation 38

^b : quantité ramenée à la tonne de terre traitée *in situ* en considérant que i) la fraction supérieure à 8 cm – non prélevée pour le remplissage des parcelles lysimétriques – représente 20% de la masse totale de terre, et ii) la teneur en matière sèche de la terre CK est de 85%

^c : équation 39

^d : somme des quantités de CO₂ émises suite au chauffage, à la minéralisation du COT et à l'altération des carbonates de la terre CK

^e : valeur négative probablement à cause d'une légère surestimation de la correction 2

Si l'on compare par exemple ces émissions à un trajet en berline récente (diesel 90 CV, émission de 85 g de CO₂ par km), alors traiter *in situ* une tonne de terre :

- au persulfate équivaut à un trajet Nancy – Strasbourg,
- au persulfate thermiquement activé équivaut à un trajet Nancy – Rome.

7. Conclusions

7.1. Comparaison des quatre traitements oxydants

Quatre traitements d'oxydation chimique *in situ* ont été mis en œuvre en parcelles lysimétriques afin d'évaluer leur applicabilité à une échelle proche des conditions réelles de remédiation de la zone non saturée de sols lourdement contaminés par des HAP. Deux de ces traitements avaient donné les meilleurs résultats à l'échelle du laboratoire :

- préchauffage de la terre polluée à 90 °C pendant 1 jour puis oxydation au permanganate (parcelles lysimétriques MP),
- oxydation au persulfate combinée au chauffage de la terre polluée à 60 °C (parcelles lysimétriques SC).

Les deux autres traitements – oxydation au permanganate (parcelles lysimétriques M) ou au persulfate (parcelles lysimétriques S) – avaient comme objectif d'évaluer la plus-value du soutien thermique apporté dans les parcelles lysimétriques MP et SC.

De manière générale, la répartition homogène de la solution oxydante au sein des parcelles n'a pu être correctement assurée qu'en effectuant un noyage partiel avec l'oxydant. De plus, le niveau de pollution élevé de la terre CK a nécessité l'application de quantités importantes d'oxydants. Le volume injecté a donc été réduit en utilisant des solutions oxydantes concentrées et usuellement non appliquées pour des raisons techniques et de sécurité, ce qui a induit des réactions pas forcément attendues (e.g. exothermicité, cristallisation, corrosion).

Les différentes modalités de traitement ont été évaluées en fonction (Figure 71) :

- des taux de dégradations des polluants organiques obtenus (MOE, 16 HAP, 11 CAP-O),
- de leurs impacts techniques, économiques et environnementaux,
- de leur potentiel d'optimisation et d'applicabilité en grandeurs réelles.

Cette évaluation peut paraître subjective, mais elle se fonde sur un certain recul acquis tout au long de ce travail de thèse et qui permet de hiérarchiser les différents critères à considérer pour la mise en œuvre des traitements développés.

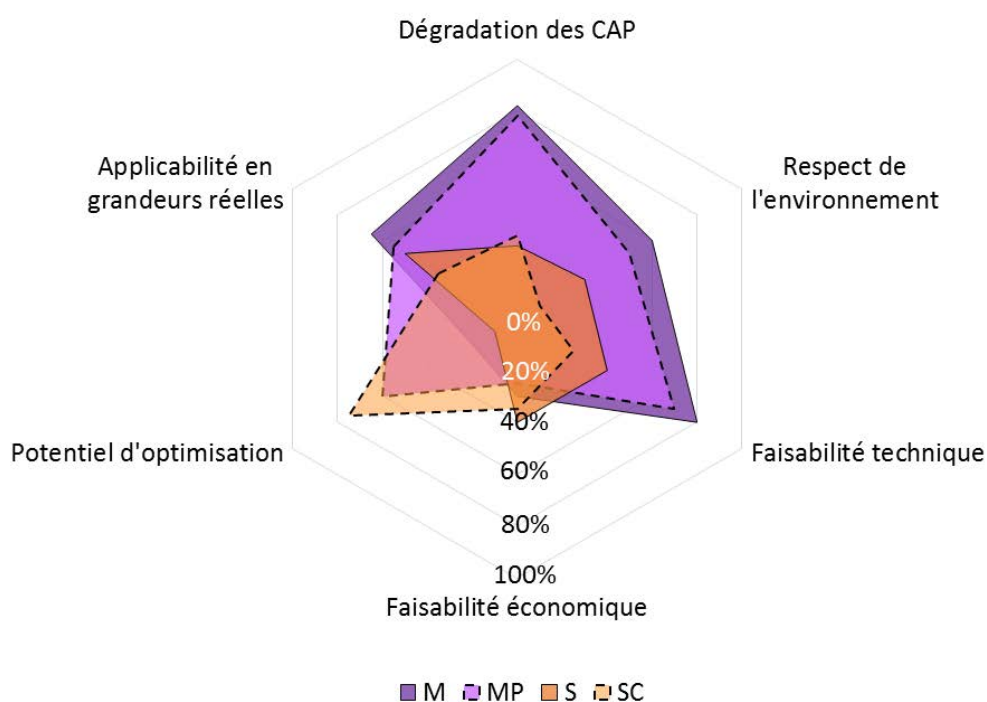


Figure 71 : Représentation schématique des différents paramètres pris en compte pour l'évaluation finale des traitements oxydants mis en œuvre

Les traitements à base de permanganate conduisent à des taux de dégradation élevés à une dose d'oxydant modérée (13 DSO_{16 HAP}). Le préchauffage convectif de la terre CK avant oxydation a été réalisé avec succès. Il n'a cependant pas d'utilité lorsque le permanganate est utilisé concentré, ce dernier assurant un préchauffage chimique de la terre CK grâce à sa haute exothermicité. L'impact sur l'environnement des modalités M et MP semble modéré car seule une légère alcalinisation de la terre CK a lieu et les ETM ne semblent pas mobilisés. L'apport important de manganèse et de sodium pourrait toutefois altérer la fertilité de la terre CK. L'applicabilité en grandeurs réelles des modalités M et MP est donc envisageable si de grandes précautions sont prises lors de la manipulation des solutions oxydantes concentrées. Cependant, le plus grand inconvénient du permanganate concentré est son coût très élevé, qui rend le traitement économiquement non viable. C'est en ce sens que pourrait être effectuée la principale optimisation de la modalité MP, *i.e.* en remplaçant le permanganate de sodium par le permanganate de potassium, beaucoup moins soluble mais également beaucoup moins cher, comme cela est décrit dans la partie suivante (*cf.* IV.7.2).

Les traitements à base de persulfate conduisent à des taux de dégradation plus mitigés et semblent peu applicables en grandeurs réelles à cause de nombreux problèmes techniques posés par l'utilisation de solutions oxydantes concentrées. De plus, leur impact sur l'environnement, surtout avec SC, est important car la terre CK s'est fortement (i) acidifiée, mobilisant par conséquent une partie des ETM la contaminant, et (ii) enrichie en soufre et en sodium, provoquant un durcissement et une augmentation du volume de terre importants. Sa fertilité peut donc être nettement diminuée, et la baisse des teneurs en MOE et CAP observée avec SC est certainement plus liée à une dilution de la terre CK avec les sous-produits minéraux formés qu'à une efficacité réelle du traitement. L'activation thermique du persulfate s'est donc révélée improductive, probablement à cause d'une décomposition rapide des radicaux libres formés liée à l'utilisation d'oxydant concentré et au chauffage conductif difficilement contrôlable pendant l'oxydation. Enfin, le coût du persulfate est modéré mais le volume élevé à injecter rend le traitement économiquement non viable. Les pistes d'amélioration pourraient donc être orientées vers la diminution du volume injecté afin de limiter à la fois les impacts environnementaux et économiques de la modalité SC. Il faudrait donc chercher à optimiser la mise en œuvre du traitement pour obtenir une activation plus efficace du persulfate, comme cela est décrit dans la partie suivante (cf. IV.7.2).

7.2. Optimisations envisageables

7.2.1. Traitements à base de permanganate (M et MP)

Le principal facteur limitant des traitements à base de permanganate est le coût élevé de l'oxydant (permanganate de sodium 40%). Le permanganate de potassium est beaucoup moins cher mais sa limite de solubilité est également beaucoup plus faible (6,4% à 20 °C). Aucune réaction exothermique ne serait probablement observée à de telles concentrations, alors que celle-ci est probablement à l'origine du préchauffage « chimique » de la terre CK et donc de l'efficacité importante du traitement. Toutefois, l'analyse économique a révélé que le coût du préchauffage « physique » de la terre CK était faible (environ 5 € par tonne de terre traitée). Il pourrait donc être intéressant de coupler l'oxydation au permanganate de potassium avec le préchauffage physique de la terre CK pour diminuer le coût du traitement. Les prix du permanganate de sodium et de potassium ont été comparés chez différents fournisseurs. A quantité de matière égale, le permanganate de potassium peut être plus de 6 fois moins cher que le permanganate de sodium. Par conséquent, le coût du traitement passerait de 1420 à 225 € par tonne de terre traitée *in situ*, ce qui est déjà plus compétitif. Ce procédé serait donc intéressant à tester, bien qu'il faille garder en tête que cela impliquerait l'injection d'un volume environ 10 fois plus important d'oxydant.

7.2.2. Traitements à base de persulfate (S et SC)

Le principal facteur limitant des traitements à base de persulfate est le très grand volume injecté alors que le coût du persulfate de sodium reste relativement modéré. Or, le volume injecté peut difficilement être réduit au vu de la faible efficacité des traitements, à moins d'augmenter cette dernière. Toutefois, aucune amélioration particulière ne semble pouvoir être apportée au persulfate non activé (parcelles S). Le persulfate thermiquement activé (parcelles SC) s'est quant à lui révélé inefficace à cause de la décomposition parasite du persulfate et des radicaux libres formés. Cette décomposition est probablement liée à l'utilisation de solutions de persulfate concentrées et à un contrôle limité de la température de la terre CK. L'utilisation de solutions moins concentrées pourrait donc être envisagée, d'autant plus que cela limiterait également un certain nombre de problèmes techniques (e.g. cristallisation, cavitation). De plus, une autre technique de chauffage de la terre pendant oxydation pourrait être testée. Le chauffage convectif semble délicat à mettre en œuvre dans un milieu saturé en oxydant liquide. C'est pourquoi l'utilisation de vapeur d'eau pourrait être préférée puisqu'elle permettrait peut-être un meilleur contrôle et une meilleure homogénéité de la température au sein de la terre traitée.

7.2.3. Analyse de Cycle de Vie des traitements oxydants

Enfin, l'analyse environnementale des traitements oxydants pourrait être approfondie en effectuant leurs Analyses de Cycle de Vie (ACV). Il faudrait notamment prendre en compte la fabrication et le transport des solutions oxydantes, la consommation électrique liée au chauffage des terres, la consommation d'eau liée au nettoyage régulier des réseaux d'injection et l'élimination des déchets tels que les cuves d'oxydant vides et souillées. Ces ACV permettraient d'identifier et de diminuer l'impact environnemental des étapes critiques des différents procédés.

7.3. Sélection des meilleurs traitements oxydants

Au vu de ces différentes considérations, **deux traitements à base de permanganate sont les plus prometteurs** :

- permanganate de sodium **concentré**,
- permanganate de potassium **avec préchauffage de la terre CK**.

Il serait également plus intéressant de mettre en œuvre ces traitements en été puisque les températures extérieures plus chaudes permettraient une montée en température plus aisée de la terre CK et donc :

- une meilleure efficacité du préchauffage chimique de la terre CK avec le permanganate de sodium concentré,
- un plus faible apport énergétique pour chauffer l'air extérieur dans le cas du préchauffage physique, ce qui diminuerait par conséquent le coût du traitement et les émissions de dioxyde de carbone.

De plus, la France importe moins d'électricité en été qu'en hiver donc les émissions de CO₂ diminueraient encore, la principale filière française de production d'électricité étant le nucléaire. Cette assertion ne serait toutefois plus valable dans la majorité des autres pays.

DISCUSSION GENERALE

1. Introduction

Le travail effectué dans le cadre de ce travail visait à déterminer un traitement *in situ* de la zone non saturée de sols industriels à la fois efficace et répondant à des critères techniques, économiques et environnementaux acceptables pour une application en grandeurs réelles. La démarche suivie s'est déroulée en 3 étapes (Figure 72) :

- recherches bibliographiques,
- expériences en laboratoire,
- traitements *in situ* en parcelles lysimétriques.

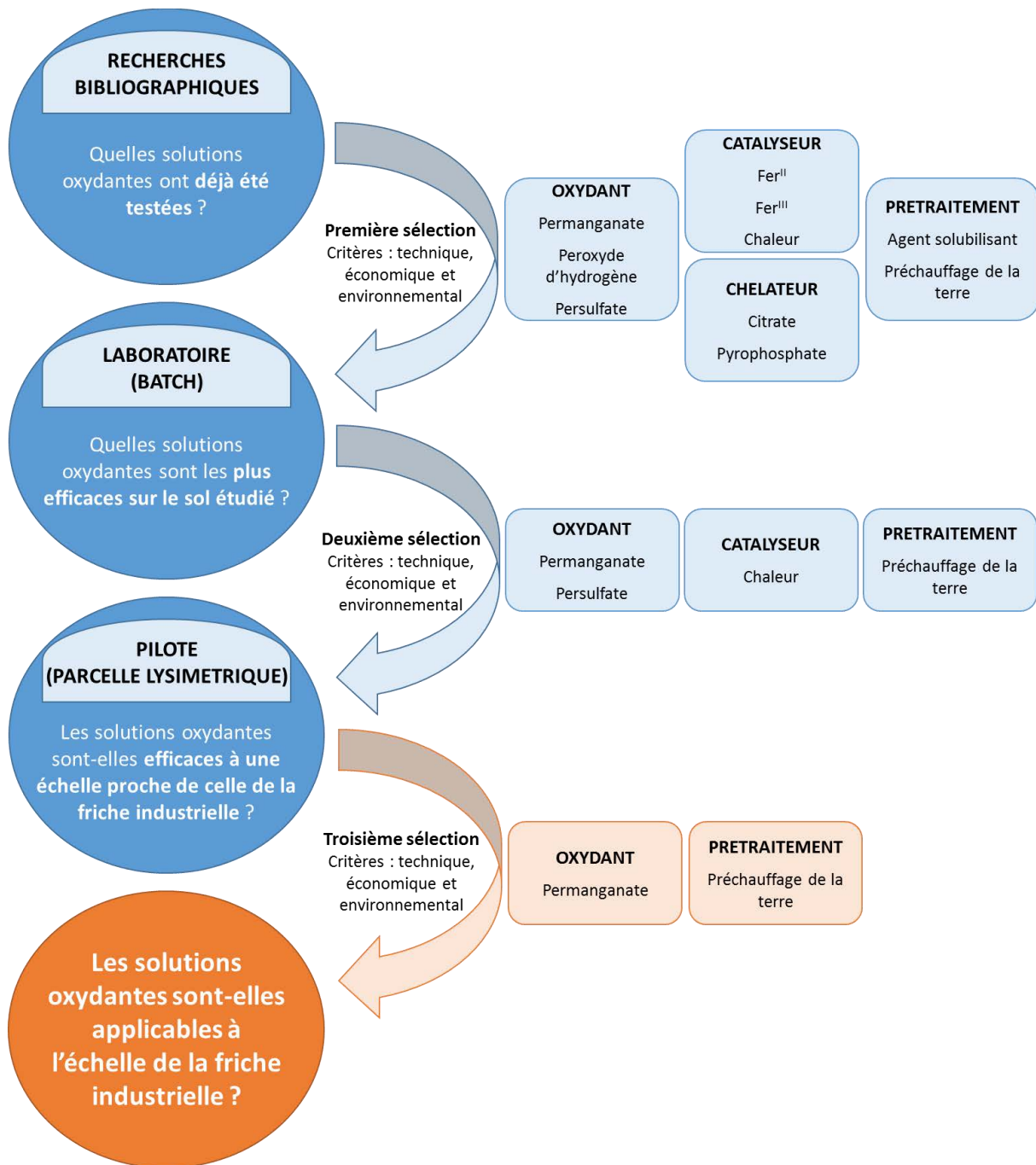


Figure 72 : Etapes-clés de la thèse

Les solutions oxydantes les plus prometteuses ont été sélectionnées à la fin de chacune de ces étapes pour finalement conduire à un unique traitement : l'oxydation chimique *in situ* au permanganate précédée d'un chauffage modéré de la terre polluée.

La discussion suivante a comme objectifs de rappeler les principaux résultats ayant mené à ce choix et de commenter les similarités et différences observées à chaque échelle. L'applicabilité du traitement oxydant choisi à l'échelle de la friche industrielle est ensuite examinée.

2. Synthèse et comparaison des résultats obtenus à chaque échelle

2.1. Synthèse des résultats obtenus à chaque échelle

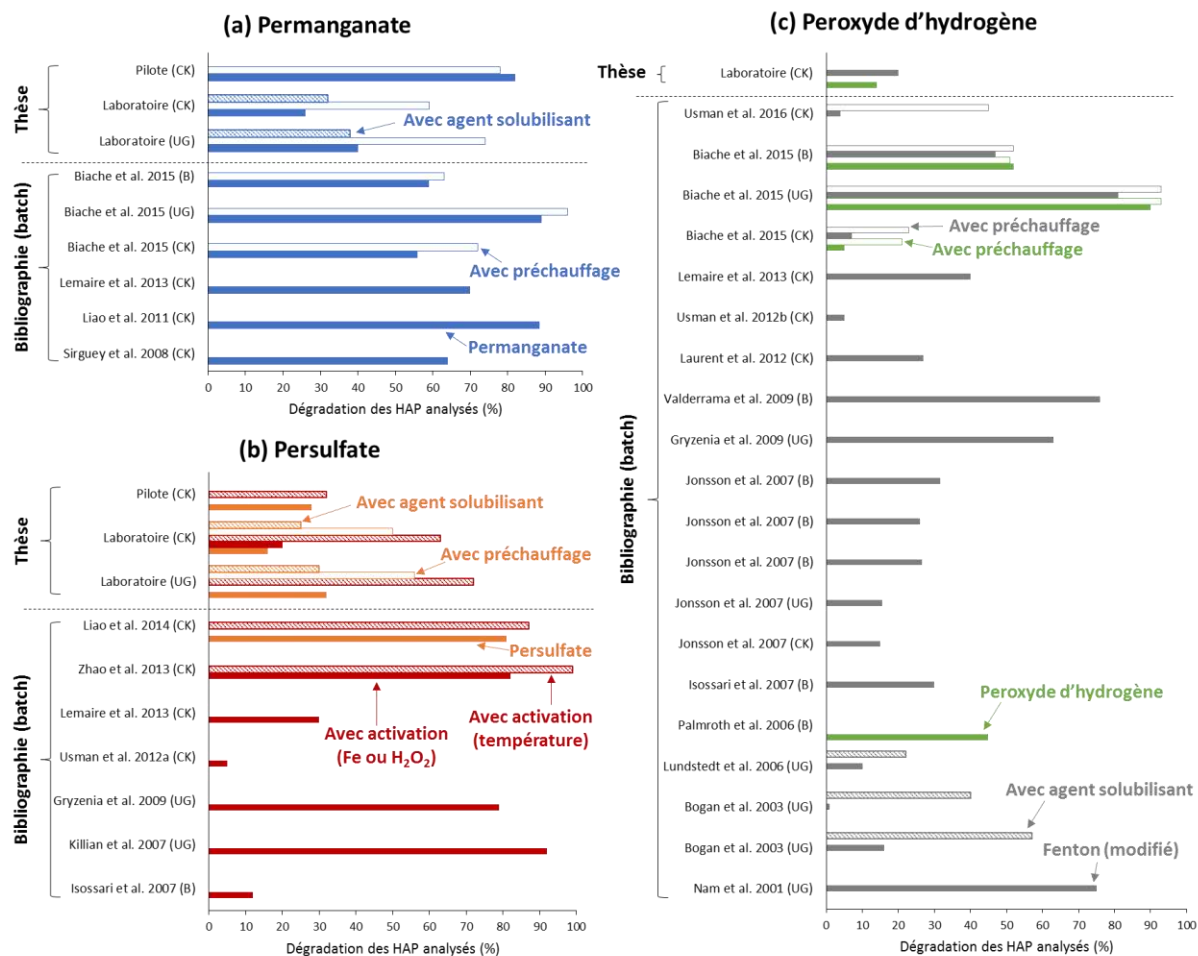


Figure 73 : Meilleurs taux de dégradation des HAP obtenus avec (a) le permanganate, (b) le persulfate, et (c) le peroxyde d'hydrogène dans la bibliographie (expériences en batch) et lors de la thèse. Les travaux concernent l'oxydation chimique de sols industriels contaminés par des HAP et parfois précédée d'un préchauffage de la terre polluée ou d'ajout d'agent solubilisant (CK : terre de cokerie, UG : terre d'usine à gaz, B : terre de site de traitement de bois).

2.1.1. Recherches bibliographiques

Le permanganate, le persulfate et le peroxyde d'hydrogène ont été les trois oxydants retenus suite aux recherches bibliographiques. Les travaux reportés traduisaient :

- généralement une bonne efficacité du permanganate (taux de dégradation des HAP supérieurs à 50%), augmentant encore légèrement lorsqu'un préchauffage de la terre polluée était effectué (Figure 73.a),

- une efficacité variable du persulfate, augmentant légèrement en cas d'activation thermique (Figure 73.b),
- une efficacité variable du peroxyde d'hydrogène, augmentant en cas de préchauffage de la terre polluée (de cokerie particulièrement) ou d'utilisation d'agent solubilisant (Figure 73.c).

La variabilité des résultats obtenus dans la bibliographie est donc liée à la fois à l'efficacité intrinsèque de l'oxydant mais également à la variabilité de la disponibilité des contaminants dans la terre étudiée, cette dernière augmentant avec le préchauffage de la terre ou l'utilisation d'agent solubilisant.

Un suivi des CAP-O n'a été effectué que dans deux des travaux discutés ici (Lundstedt *et al.* 2006; Usman *et al.* 2016a). Leurs taux de dégradation sont similaires à ceux des HAP, bien qu'une formation de 5 des 17 CAP-O analysés ait également été observée dans l'un des travaux à cause de l'efficacité limitée du traitement mis en œuvre (Lundstedt *et al.* 2006).

2.1.2. Oxydations chimiques au laboratoire

La terre CK a été étudiée pendant la totalité de la phase laboratoire. La terre UG a été ajoutée à l'étude après que les premières séries d'expériences aient permis une première sélection des solutions oxydantes et des conditions opératoires les plus encourageantes.

Les expériences ont notamment montré que le permanganate seul ou combiné à l'utilisation d'agent solubilisant conduisait à des taux de dégradation des HAP de l'ordre de 30 et 40% avec les terres CK et UG, respectivement (Figure 73.a). Son efficacité est nettement améliorée lorsqu'un préchauffage de la terre est effectué puisque la dégradation des HAP atteint 59 et 74% avec les terres CK et UG, respectivement.

De même, le persulfate seul, activé à l'aide de fer ou combiné à l'utilisation d'agent solubilisant conduisait à des taux de dégradation de l'ordre de 30% maximum (Figure 73.b). Son efficacité est nettement améliorée lorsqu'un préchauffage de la terre est effectué (50 et 56% avec les terres CK et UG, respectivement) et surtout lorsqu'il est thermiquement activé (63 et 72% avec les terres CK et UG, respectivement).

Le peroxyde d'hydrogène, catalysé ou non, conduisait quant à lui à une dégradation limitée des HAP contaminant la terre CK (maximum 20% ; Figure 73.c). Cet oxydant étant par surcroît peu persistant, il a été décidé de l'écarter de l'étude.

Enfin, de manière générale les CAP-O étaient moins dégradés que les HAP. Les traitements les moins efficaces – oxydation seule ou combinée à un agent solubilisant à concentration modérée – ou le préchauffage des terres conduisaient même à leur formation plutôt qu'à leur dégradation.

2.1.3. Oxydations chimiques en parcelles lysimétriques (pilote)

2.1.3.1. *Résultats obtenus dans le cadre de cette thèse*

En parcelles lysimétriques, les oxydations chimiques à base de permanganate – avec ou sans préchauffage – ont conduit à des taux de dégradation des HAP élevés (supérieurs à 75% ; Figure 73.a). Les CAP-O ont dans un premier temps été formés avant d'être légèrement dégradés (maximum 37%).

En revanche, les oxydations chimiques à base de persulfate – avec ou sans activation thermique – ont conduit à de faibles taux de dégradation des HAP (inférieurs à 35% ; Figure 73.b) et à une formation significative de CAP-O, surtout avec le persulfate non activé (89%).

2.1.3.2. Comparaison avec les résultats obtenus lors du projet OXYVAL

L'un des objectifs de cette thèse (lot 4.2 du projet BIOXYVAL) était d'optimiser le procédé développé dans le cadre du projet OXYVAL (Lemaire 2011). Des oxydations chimiques à l'échelle du lysimètre avaient été effectuées. Les lysimètres sont des colonnes cylindriques de 2 m de profondeur et de 1 m² de section également en place sur la station expérimentale du GISFI située à Homécourt (Grand Est, France).

Les deux terres utilisées – CK dans le cadre de cette thèse et NM dans le cadre du projet OXYVAL – ont des caractéristiques similaires puisqu'elles proviennent toutes les deux d'anciennes cokeries situées en Lorraine (Grand Est, France) et ont un niveau de contamination en HAP comparable (Tableau 33). Les masses de terre en place dans les lysimètres et les parcelles lysimétriques sont également très proches (entre 1500 et 2000 mg kg⁻¹). Cependant, la terre CK utilisée dans le projet BIOXYVAL a été criblée à 8 cm lors de son prélèvement, au contraire de la terre NM du projet OXYVAL. De plus, les traitements oxydants diffèrent : dans OXYVAL, le persulfate activé au peroxyde d'hydrogène et le réactif de Fenton modifié ont été les deux solutions oxydantes testées sans qu'aucune opération de prétraitement n'ait été appliquée.

Tableau 33 : Comparaison des conditions opératoires mises en œuvre à l'échelle du pilote dans le cadre des projets OXYVAL et BIOXYVAL

		Procédé OXYVAL (Lemaire 2011)	Procédé BIOXYVAL (thèse)
Nature de la terre polluée		Cokerie (Neuves-Maisons, Grand Est)	Cokerie (Moyeuvre-Grande, Grand Est)
Teneur initiale en 16 HAP US EPA		≈ 1970 mg kg ⁻¹	1536 mg kg ⁻¹
Masse de terre par lysimètre/parcelle		≈ 3200 kg	≈ 3000 kg
Quantités d'oxydant appliquées par lysimètre/parcelle	Permanganate	-	11500 mol
	Persulfate	4660 mol ^b	11200 mol
	Peroxyde d'hydrogène^a	2350 mol	-
Dégradations des 16 HAP US EPA	Permanganate	-	88% (M) ^c 84% (MP) ^c
	Persulfate	≈ 50% (10 premiers cm) ≈ 12,5% (profondeur)	31% (S) ^c 70% (SC) ^c
	Peroxyde d'hydrogène^a	≈ 50% (10 premiers cm) ≈ 25% (profondeur)	-

^a : peroxyde d'hydrogène catalysé par le sulfate de fer^{II} (réactif de Fenton modifié)

^b : quantité calculée en prenant en compte le peroxyde d'hydrogène utilisé pour activer le persulfate, celui-ci étant également un agent oxydant

^c : dégradations mesurées sept jours après la fin des traitements oxydants

Les dégradations des 16 HAP observées avec le procédé OXYVAL sont nettement inférieures à celles du procédé BIOXYVAL. Deux raisons principales permettent d'expliquer ce comportement :

- le permanganate a conduit aux meilleurs résultats. Or, il n'a pas été testé dans le cadre du projet OXYVAL, l'argument justifiant sa mise à l'écart étant que la formation de dioxyde de manganèse pouvait défavoriser la refunctionalisation des terres ;
- les quantités molaires d'oxydant appliquées avec le procédé OXYVAL sont entre 2,4 et 4,9 fois plus faibles que celles appliquées dans le procédé BIOXYVAL. Or, le niveau de contamination initial des terres, la masse de terre traitée et les doses annoncées – entre 9 et 17 DSO_{HAP} pour le procédé OXYVAL et entre 13 et 20 DSO_{HAP} pour le procédé BIOXYVAL – sont

dans les mêmes ordres de grandeur. La grosse différence est que dans le procédé OXYSOL, seule la fraction de terre tamisée à 5 mm du premier mètre des lysimètres a été prise en compte pour le calcul des doses, ce qui représente environ 940 kg de terre. Dans le procédé BIOXYVAL, la totalité de la terre (3000 kg) a été prise en compte, ce qui est 3,2 fois plus que les 940 kg précédents.

Le procédé BIOXYVAL implique donc l'utilisation de quantités plus élevées d'oxydant, mais les dégradations observées sont également nettement plus intéressantes, surtout avec le permanganate. De plus, la dose de permanganate appliquée peut certainement être réduite d'un tiers, soit 7660 mol par parcelle lysimétrique (cf. IV.6.2).

2.2. Comparaison des résultats obtenus à chaque échelle

La comparaison menée ici est uniquement fondée sur les oxydations chimiques au permanganate et au persulfate avec la terre CK, le peroxyde d'hydrogène et la terre UG n'ayant pas été étudiés à l'échelle pilote.

Tableau 34 : Comparaison de l'efficacité des oxydations à base de permanganate et de persulfate de sols industriels contaminés par des HAP mises en œuvres dans les travaux antérieurs (bibliographie) et lors de la thèse (terre CK à l'échelle du laboratoire et du pilote)

	Bibliographie	Laboratoire	Pilote
Permanganate	Oxydant seul		
	Avec préchauffage de la terre polluée		
	Avec ajout d'agent solubilisant	ND	
Persulfate	Oxydant seul ou activé (hors température)	Variable →	
	Avec activation thermique		
	Avec préchauffage de la terre polluée	ND	
	Avec ajout d'agent solubilisant	ND	

ND : traitement non testé à cette échelle

: traitement très peu efficace (taux de dégradation des HAP inférieur à 25%)

: traitement peu efficace (taux de dégradation des HAP entre 25 et 50%)

: traitement efficace (taux de dégradation des HAP entre 50 et 75%)

: traitement très efficace (taux de dégradation des HAP supérieur à 75%)

2.2.1. Comparaison de la bibliographie et des oxydations chimiques effectuées au laboratoire

La terre CK est plus récalcitrante à la dégradation par oxydation chimique que la plupart des sols industriels étudiés dans la bibliographie (Tableau 34). Seul l'ajout d'un traitement thermique améliore sensiblement la qualité du traitement et permet d'atteindre des taux de dégradation des HAP d'environ 60%, ce qui est cohérent avec la bibliographie.

A notre connaissance, l'utilisation d'agent solubilisant couplée à l'oxydation au permanganate ou au persulfate n'avait pas encore été testée sur des sols contaminés par des HAP. Les taux de

dégradation obtenus en appliquant une dose modérée (1 g L^{-1}) d'agent solubilisant (surfactant) n'étaient que légèrement supérieurs à ceux obtenus sans. En multipliant ces doses par 10 (10 g L^{-1}) et par conséquent celle de permanganate par 3 pour compenser la consommation parasite de surfactant par l'oxydant, l'efficacité du traitement devenait équivalente à celle du préchauffage de la terre combinée à l'oxydation au permanganate. Cependant, les quantités conséquentes de réactifs à utiliser dans ce cas-là rendent un tel traitement non viable d'un point de vue économique et environnemental. C'est pourquoi l'utilisation d'agent solubilisant n'a pas été retenue pour les oxydations en parcelles lysimétriques (pilote).

Le préchauffage de la terre polluée suivie de l'oxydation au persulfate n'avait pas encore été testé sur des sols contaminés par des HAP non plus. Une amélioration notable de l'efficacité de l'oxydation a été observée, ce qui indique que le persulfate est sensible à la disponibilité des HAP. Ce traitement a également été comparé au chauffage pendant l'oxydation qui visait à activer le persulfate. Les taux de dégradation obtenus dans ce cas-là étaient encore plus élevés donc c'est lui qui a été retenu pour les oxydations en parcelles lysimétriques.

Enfin, les CAP-O n'avaient pas encore été suivis lors de l'oxydation au permanganate ou au persulfate de sols contaminés par des HAP. Le même comportement est toutefois observé après préchauffage des terres polluées entre les travaux d'Usman et al. (Usman *et al.* 2016a) et ceux effectués ici, à savoir une dégradation de dibenzofurane et une formation de 9H-fluorénone et d'antraquinone, celles-ci étant de plus en plus importantes avec l'augmentation de la température de préchauffage. En revanche, lorsque le réactif de Fenton est utilisé les CAP-O sont autant (Usman *et al.* 2016a) voire légèrement plus dégradés (Lundstedt *et al.* 2006) que les HAP, au contraire de ce qui a ici été observé avec le permanganate et le persulfate.

2.2.2. Comparaison des oxydations chimiques effectuées au laboratoire et en parcelles lysimétriques (pilote)

Les oxydations chimiques en laboratoire et en parcelles lysimétriques ont conduit à des résultats contrastés (Tableau 34).

D'une part, l'application de permanganate s'est révélée beaucoup plus efficace à l'échelle du pilote alors que la tendance contraire est généralement observée, les oxydations en laboratoire étant effectuées dans des conditions opératoires optimales. De plus, l'ajout de l'étape de préchauffage de la terre avant oxydation n'a pas augmenté la dégradation des CAP, au contraire de ce qui a été observé au laboratoire. Cependant, la température reste un paramètre crucial puisque l'utilisation de solutions concentrées de permanganate à l'échelle du pilote a induit une réaction très exothermique et donc un préchauffage chimique de la terre.

D'autre part, l'utilisation de persulfate seul s'est révélée peu efficace en parcelles lysimétriques, comme cela était attendu. En revanche, l'activation thermique du persulfate n'a pas conduit à la forte augmentation de l'efficacité du traitement observée au laboratoire. Ceci est probablement lié à la complexité de la mise en œuvre simultanée du chauffage et de l'oxydation des parcelles lysimétriques. En effet, à grande échelle la température au sein de la terre a difficilement été contrôlée, et les quantités importantes d'oxydant induites par le haut niveau de pollution de la terre ont motivé le choix d'utiliser des solutions concentrées pour diminuer le volume à injecter. Ces deux aspects ont donc probablement provoqué la décomposition parasite du persulfate et des radicaux formés. De plus, beaucoup de problèmes techniques non rencontrés au laboratoire l'ont été en parcelles lysimétriques et ont également certainement nuit à la qualité du traitement (cristallisation, corrosion, cavitation, augmentation du volume et durcissement de la terre CK, limitant par conséquent la répartition homogène de l'oxydant en son sein).

Finalement, le comportement des CAP-O est similaire entre les deux échelles, à savoir que les traitements oxydants les plus efficaces conduisent à une dégradation des CAP-O mais dans une moindre mesure par rapport aux HAP, alors que les traitements oxydants les moins efficaces conduisent à une formation de CAP-O. La terre traitée est donc enrichie en CAP-O par rapport à la terre non traitée.

2.3. Conclusions

Les oxydations chimiques mises en place au laboratoire ont conduit à des résultats généralement cohérents avec ce qui avait déjà été rapporté dans la bibliographie. Les taux de dégradation des HAP obtenus avec la terre CK étaient toutefois un peu plus faibles, indiquant une faible disponibilité des polluants dans la terre CK. De plus, certains traitements n'avaient pas encore été testés sur des sols contaminés par des HAP, notamment :

- l'utilisation d'agent solubilisant couplée à l'oxydation au persulfate et au permanganate, qui n'a été concluante qu'en cas d'application de doses très importantes de réactifs,
- le préchauffage de la terre polluée avant oxydation au persulfate, qui a révélé une sensibilité importante du persulfate à la disponibilité de la pollution.

En revanche, le passage de l'échelle du laboratoire à celle du pilote a mis au jour des comportements non observés précédemment, à savoir i) une efficacité importante du permanganate appliqué seul mais concentré, et ii) une mise en œuvre délicate du persulfate thermiquement activé, nuisant par conséquent à son efficacité.

3. Limites et perspectives

3.1. Paramètres à optimiser aux échelles du laboratoire et du pilote

3.1.1. Permanganate

Ce travail a révélé que la concentration des solutions de permanganate et la température étaient des paramètres critiques dans le cadre du traitement de contaminations organiques récalcitrantes. Il apparaît donc nécessaire de confirmer ces résultats en étudiant l'oxydation au permanganate à doses égales mais à concentrations différentes sur d'autres terres contaminées par des HAP. L'évolution de la dégradation des HAP et de la température avec l'augmentation de la concentration en permanganate devrait notamment être suivie.

De plus, l'un des inconvénients connus du permanganate, surtout concentré, est sa faible sélectivité vis-à-vis des composés organiques. Il serait donc intéressant d'évaluer en fonction de sa concentration l'augmentation de la fraction d'oxydant consommée de façon parasite par des composés autres que les HAP, qui sont les polluants généralement suivis. Toutefois, cette faible sélectivité du permanganate est-elle réellement un inconvénient dans le contexte particulier où la matière organique présente dans les sols de friches industrielles étudiés est majoritairement d'origine anthropique et constitue donc la pollution elle-même ?

3.1.2. Persulfate

Le changement d'échelle a induit une inefficacité de l'activation thermique du persulfate probablement liée à une décomposition parasite de l'oxydant et des radicaux formés. Par conséquent, les deux principales pistes d'amélioration de ce procédé sont l'utilisation de solutions de persulfate moins concentrées et d'une technique de chauffage différente (e.g. injection de vapeur d'eau).

Il a été déterminé au laboratoire que le préchauffage de la terre suivie de l'oxydation au persulfate conduisait à des taux de dégradation des CAP certes plus faibles que ceux obtenus après activation thermique du persulfate mais tout de même encourageants. Il serait donc également envisageable de tester ce traitement à l'échelle du pilote, le préchauffage convectif de la terre étant beaucoup plus aisé à mettre en œuvre que le chauffage simultané à l'oxydation. Si ce traitement se révèle assez efficace pour pouvoir diminuer la quantité d'oxydant à appliquer, il pourrait être économiquement plus viable que celui à base de permanganate au vu du coût plus faible du persulfate.

Enfin, une dernière piste d'amélioration concerne le couplage d'un agent solubilisant avec l'oxydation au persulfate. En effet, il a été déterminé au laboratoire et avec le permanganate que ce couplage n'était efficace que lorsqu'une dose élevée de surfactant était utilisée (10 g L^{-1}). Le persulfate étant plus sélectif que le permanganate, il ne serait par conséquent pas nécessaire d'augmenter la dose de persulfate, au contraire du permanganate. L'évaluation de l'efficacité de ce traitement nécessiterait toutefois d'optimiser le fractionnement de l'extrait organique de la terre traitée afin de séparer l'agent solubilisant des CAP avant analyse GC-MS.

3.1.3. Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène a vite été délaissé au vu des premiers résultats peu encourageants obtenus au laboratoire et de sa faible persistance. Il aurait toutefois pu être intéressant de continuer à l'étudier étant donné qu'il est peu coûteux et respectueux de l'environnement. Le couplage avec le préchauffage de la terre CK aurait notamment pu être évaluée et mis en œuvre en parcelles lysimétriques si une nette augmentation de l'efficacité du traitement avait été observée. Cependant, à l'instar du persulfate des problèmes techniques majeurs auraient certainement aussi été rencontrés : la décomposition du peroxyde d'hydrogène s'effectue rapidement, de manière exothermique et avec dégagements gazeux. Sa mise en œuvre est donc très délicate, surtout s'il est utilisé concentré dans un but de réduction des volumes à injecter. Son efficacité serait alors probablement limitée à plus grande échelle s'il n'est pas parfaitement contrôlé.

3.1.4. Différence de réactivité entre les terres de cokerie et d'usine à gaz

Il a souvent été observé que les terres d'usine à gaz étaient moins récalcitrantes à la dégradation que les terres de cokerie. Afin d'appréhender les mécanismes à l'origine de ce comportement, deux types d'expériences pourraient notamment être mis en place au laboratoire.

Premièrement, l'oxydation chimique de sable de Fontainebleau dopé avec des goudrons de cokerie ou d'usine à gaz permettrait de s'affranchir de la faible disponibilité des contaminants organiques et de l'influence de la matrice minérale des terres. Seule l'influence de la composition organique des goudrons serait alors évaluée. Ces expériences ont déjà été réalisées dans le cadre de ce travail, mais la non-représentativité du goudron d'usine à gaz utilisé a rendu inexploitable leurs résultats (cf. Annexe 3). Il faudrait donc renouveler ces expériences en utilisant des goudrons de houille plus représentatifs.

Deuxièmement, l'oxydation chimique de la terre CK pré-extraite et dopée avec l'extrait organique de la terre UG, et inversement, permettrait d'évaluer si la différence de réactivité provient de la fraction minérale ou organique (et extractible) des terres.

3.2. **Faisabilité des traitements en grandeurs réelles**

3.2.1. Représentativité des oxydations chimiques mises en œuvre en parcelles lysimétriques ?

L'intérêt principal de l'échelle du pilote est d'obtenir une première évaluation de l'applicabilité technique, économique et environnementale des traitements oxydants à l'échelle de la friche

industrielle. Cependant, la faible profondeur des parcelles lysimétriques (40 cm de terre polluée) contraint à remettre en question la représentativité des essais mis en œuvre et donc à nuancer l'interprétation de leurs résultats. En effet, la zone non saturée des sols s'étend généralement sur plusieurs mètres voire dizaines de mètres de profondeur : dans ces conditions, la solution oxydante est en contact avec un volume important de terre et a donc le temps de réagir. En revanche, en parcelles lysimétriques elle est rapidement évacuée, ce qui aboutit potentiellement à une perte notable d'oxydant. De plus, cette faible profondeur a imposé la mise en place de réseaux d'injection et de chauffage horizontaux, alors qu'en conditions réelles ces derniers sont verticaux.

3.2.2. Paramètres à prendre en compte pour l'application potentielle des traitements oxydants à l'échelle de la friche industrielle

Les traitements à base de permanganate se sont révélés particulièrement efficaces à l'échelle du pilote. Cependant, les deux principales limites susceptibles d'empêcher leur application en grandeurs réelles sont le coût élevé du permanganate de sodium et le volume important d'oxydant à utiliser. Afin de réduire le coût du traitement, il pourrait être envisageable d'utiliser du permanganate de potassium – beaucoup moins soluble mais aussi moins cher que le permanganate de sodium – combiné au préchauffage convectif de la terre, ce dernier s'étant montré efficace, facilement contrôlable et peu coûteux. Cette alternative aurait toutefois l'inconvénient majeur d'augmenter considérablement les volumes d'oxydant à injecter. Or, ce dernier est difficilement réductible au vu du haut niveau de pollution des terres ciblées.

Les traitements à base de persulfate, en plus des problématiques de coût et de volume à injecter, sont également moins efficaces et ont un impact plus important sur l'environnement, surtout lorsqu'une activation thermique est mise en œuvre (acidification, durcissement et gonflement de la terre). Ils paraissent donc peu applicables en grandeurs réelles à l'heure actuelle, sauf si l'une des pistes d'amélioration précédemment discutées – couplage à un agent solubilisant ou à un préchauffage de la terre – se révèle prometteuse. Toutefois, les agents solubilisants tels que les surfactants sont très coûteux, surtout au vu des quantités importantes probablement nécessaires pour que le traitement soit efficace. Ce dernier serait donc une nouvelle fois probablement non économiquement viable, à moins de parvenir à récupérer l'agent solubilisant pour pouvoir le réutiliser ultérieurement.

Enfin, l'oxydation *in situ* par noyage partiel de la zone non saturée (ZNS) des sols risque d'être délicate à mettre en œuvre pour trois raisons principales :

- la ZNS de tels sols est très hétérogène, notamment à cause de la présence de déchets issus de la démolition du site industriel (blocs de béton, remblais *etc.*). Ces derniers pourraient empêcher un préchauffage et un noyage homogènes de la ZNS ;
- d'un point de vue technique, comment noyer la ZNS et obtenir un temps séjour de l'oxydant suffisant pour lui permettre de réagir avec la pollution ?
- des pépites de goudron de houille pur sont fréquemment retrouvées dans la ZNS de tels sols, ce qui induit une consommation parasite de l'oxydant qui ne dégradera que de manière très partielle la surface des pépites.

Un moyen d'éviter ces difficultés serait de préférer un traitement « on site » à un traitement *in situ*. En effet, bien que ce type de traitement nécessite une excavation des sols, il permettrait toutefois i) d'éliminer les phases pures avant le début du traitement oxydant, et ii) d'obtenir un noyage optimal, en mettant par exemple directement en contact les terres avec l'oxydant dans des cuves conçues pour permettre un préchauffage voire un malaxage des terres. De plus, les terres ne sont pas considérées comme des déchets tant qu'elles restent sur site, donc elles pourraient directement être valorisées après traitement.

CONCLUSION

Le déclin de l'industrie française du charbon a laissé derrière lui de vastes surfaces de friches polluées par un mélange de composés toxiques organiques (goudron de houille constitué majoritairement de HAP) et inorganiques (ETM tels que le plomb ou le zinc). Cette multi-contamination est répartie de manière très hétérogène dans le sol, surtout en zone non saturée. De plus, le goudron de houille y est présent soit en phase pure, soit fortement séquestré dans la matrice solide du sol. Toutes ces caractéristiques rendent alors la remédiation de tels sites particulièrement délicate à mettre en œuvre. A l'heure actuelle, lorsque la zone non saturée est fortement contaminée ([16 HAP US EPA] > 1 g kg⁻¹), elle est usuellement excavée et remblayée. Suivent alors le traitement coûteux et énergivore des terres en centre spécialisé (généralement par désorption thermique) puis leur stockage, une terre excavée et exporté du site d'origine étant considérée comme un déchet. Il semble par conséquent nécessaire de développer une filière alternative qui éviterait l'excavation de ces terres tout en permettant leur valorisation directement sur site. C'est l'un des objectifs du projet BIOXYVAL dans lequel s'inscrit la thèse.

Ce travail visait notamment à évaluer la faisabilité technique, économique et environnementale du traitement de la zone non saturée de ce type de friche industrielle par oxydation chimique *in situ* (ISCO). Cette technique a déjà montré des résultats encourageants au laboratoire mais n'a que très peu été testée en grandeurs réelles. Les recherches ont donc été menées autour de trois échelles – recherches bibliographique, laboratoire et pilote – afin de répondre à la problématique finale : existe-t-il un traitement oxydant répondant à des critères techniques, économiques et environnementaux acceptables pour être appliquée à l'échelle de la friche industrielle?

Les recherches bibliographiques ont permis de présélectionner les solutions oxydantes ayant obtenues les résultats les plus intéressants d'un point de vue technique et économique. Trois oxydants, trois catalyseurs, deux chélateurs et deux opérations de prétraitement ont par conséquent été retenus.

Les expériences menées au laboratoire ont révélé une faible efficacité de l'oxydation chimique quels que soient les réactifs utilisés. Seuls l'ajout d'un soutien thermique avant ou pendant oxydation ainsi que l'utilisation d'agent solubilisant ont permis d'obtenir des taux de dégradation plus encourageants : la disponibilité des contaminants organiques est donc un paramètre crucial et limitant l'efficacité de l'oxydation chimique. Avant le passage à l'échelle du pilote, il a été décidé d'écarter i) le peroxyde d'hydrogène, en raison de sa faible persistance, et ii) l'ajout d'agent solubilisant, qui impliquait en contrepartie l'utilisation de quantités trop élevées de réactifs.

Les traitements mis en œuvre à l'échelle des parcelles lysimétriques ont conduit à des résultats très différents par rapport à ce qui avait précédemment été observé. L'utilisation de solutions concentrées de permanganate ont notamment conduit à des taux de dégradation supérieurs à ceux obtenus à l'échelle du laboratoire (chauffage « chimique » inattendu), sans que la phase préliminaire de préchauffage de la terre polluée ne soit nécessaire. Le coût élevé du permanganate de sodium pourrait toutefois s'avérer être un frein à son application à l'échelle de la friche industrielle. Au contraire, le changement d'échelle du persulfate thermiquement activé s'est révélé plus délicat à cause d'un certain nombre de problèmes techniques et environnementaux qui limitent grandement son applicabilité à plus grande échelle.

Le principal intérêt de l'ISCO par rapport à la désorption thermique *ex situ* est la valorisation potentielle des terres après traitement directement sur site. Bien que le procédé *in situ* semble complexe à mettre en œuvre au vu de la forte hétérogénéité de la zone non saturée des sols industriels considérés, l'alternative la plus prometteuse consisterait en un traitement sur site (« on site »). En effet, celui-ci nécessiterait une excavation des terres mais permettrait également d'atteindre de manière beaucoup plus homogène et efficace la totalité de la pollution. Enfin, l'utilisation d'oxydant chimique modifie les caractéristiques des terres traitées : elle augmente

notamment considérablement leur teneur en sels. Il faut donc s'assurer que les terres traitées puissent être refunctionalisées afin de permettre leur réutilisation. Cet aspect doit être évalué dans le cadre du projet BIOXYVAL, pendant lequel des essais de revégétalisation des terres traitées en parcelles lysimétriques seront mis en œuvre.

REFERENCES

- Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. (2016) A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* 25:107-123
- Abiven S., Menasseri S., Chenu C. (2009) The effects of organic inputs over time on soil aggregate stability – A literature analysis. *Soil Biology & Biochemistry* 41:1-12
- Acevedo F., Pizzul L., del Pilar Castillo M., Cuevas R., Diez M.C. (2011) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by the Chilean white-rot fungus *Anthracophyllum discolor*. *Journal of Hazardous Materials* 185:212-219
- ADEME (2009) Traitabilité des sols pollués - Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances. Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, France, pp. 124
- Agnello A.C., Huguenot D., Van Hullebusch E.D., Esposito G. (2014) Enhanced Phytoremediation: A Review of Low Molecular Weight Organic Acids and Surfactants Used as Amendments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44:2531-2576
- Agnello A.C., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Esposito G. (2015) Phytotoxicity of citric acid and Tween(R) 80 for potential use as soil amendments in enhanced phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation* 17:669-677
- Agreste (2015) Utilisation du territoire. *Agreste Primeur* 326
- Ahuja D.K., Bachas L.G., Bhattacharyya D. (2007) Modified Fenton reaction for trichlorophenol dechlorination by enzymatically generated H₂O₂ and gluconic acid chelate. *Chemosphere* 66:2193-2200
- Alcantara M.T., Gomez J., Pazos M., Sanroman M.A. (2008a) Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant–electrochemical degradation. *Chemosphere* 70:1438-1444
- Alcantara M.T., Gomez J., Pazos M., Sanroman M.A. (2009) PAHs soil decontamination in two steps: Desorption and electrochemical treatment. *Journal of Hazardous Materials* 166:462-468
- Alcantara T., Pazos M., Gouveia S., Cameselle C., Sanroman M.A. (2008b) Remediation of phenanthrene from contaminated kaolinite by electroremediation-Fenton technology. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 43:901-906
- Allen-King R.M., Grathwohl P., Ball W.P. (2002) New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources* 25:985-1016
- Almendros G., Gonzales-Vila F.J., Martin F. (1989) Room temperature alkaline permanganate oxidation of representative humic acids. *Soil Biology & Biochemistry* 21:481-486
- Amellal N., Portal J.M., Berthelin J. (2001) Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil. *Applied Geochemistry* 16:1611-1619
- Ammami M.T., Portet-Koltalo F., Benamar A., Duclairoir-Poc C., Wang H., Le Derf F. (2015) Application of biosurfactants and periodic voltage gradient for enhanced electrokinetic remediation of metals and PAHs in dredged marine sediments. *Chemosphere* 125:1-8
- Ansari W.H., Fatma N., Panda M., Kabir-ud-Din (2013) Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by novel biodegradable cationic gemini surfactant ethane-1,2-diyl bis(N,N-dimethyl-N-hexadecylammoniumacetoxo) dichloride and its binary mixtures with conventional surfactants. *Soft Matter* 9:1478-1488
- Arndt D., Lee D.G. (1981) Manganese compounds as oxidizing agents in organic chemistry. Open Court Publishing Company, La Salle, Illinois, United States of America, pp. 344
- Artelia (2013) Anciennes installations de traitement des co-produits de la cokerie de Moyeuve-Grande. Diagnostic environnemental. Synthèse des campagnes de caractérisation de l'état des milieux (1998-2013). Artelia, France, pp. 317

- ATSDR (1995) Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry Atlanta, United States of America, pp. 487
- Baciocchi R. (2013) Principles, developments and design criteria of *in situ* chemical oxidation. *Water, Air & Soil Pollution* 224:1-11
- Bade R., Oh S., Shin W.S. (2012) Assessment of metal bioavailability in smelter-contaminated soil before and after lime amendment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 80:299-307
- Banerjee D., Apollo F.M., Ryabov A.D., Collins T.J. (2009) The impact of surfactants on Fe(III)-TAML-catalyzed oxidations by peroxides: accelerations, decelerations, and loss of activity. *Chemistry* 15:10199-10209
- Barnier C. (2009) Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques. Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, pp. 215
- Bayard R., Barna L., Mahjoub B., Gourdon R. (2000) Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 46:61-80
- Becker L., Matuschek G., Lenoir D., Kettrup A. (2001) Leaching behaviour of wood treated with creosote. *Chemosphere* 42:301-308
- Benhabib K., Faure P., Sardin M., Simonnot M.O. (2010) Characteristics of a solid coal tar sampled from a contaminated soil and of the organics transferred into water. *Fuel* 89:352-359
- Benhabib K., Simonnot M.O., Sardin M. (2006) PAHs and organic matter partitioning and mass transfer from coal tar particles to water. *Environmental Science & Technology* 40:6038-6043
- Berner R.A., Lasaga A.C., Garrels R.M. (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *American Journal of Science* 283:641-683
- Betts W.D. (1990) Information about coal-tar creosote for wood preservation. Proceedings of the International Tar Conference, Paris, France
- Bezza F.A., Nkhalambayausi Chirwa E.M. (2015a) Biosurfactant from *Paenibacillus dendritiformis* and its application in assisting polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and motor oil sludge removal from contaminated soil and sand media. *Process Safety and Environmental Protection* 98:354-364
- Bezza F.A., Nkhalambayausi Chirwa E.M. (2015b) Desorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from contaminated soil and the effect of biosurfactant supplementation on the rapidly desorbing fractions. *Biotechnology & Biotechnological Equipment* 29:680-688
- Bezza F.A., Nkhalambayausi Chirwa E.M. (2016) Biosurfactant-enhanced bioremediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in creosote contaminated soil. *Chemosphere* 144:635-644
- Biache C., Ghislain T., Faure P., Mansuy-Huault L. (2011) Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution. *Journal of Hazardous Materials* 188:221-230
- Biache C., Kouadio O., Hanna K., Lorgeoux C., Faure P. (2014a) Role of goethite during air-oxidation of PAH-contaminated soils. *Chemosphere* 117:823-829
- Biache C., Kouadio O., Lorgeoux C., Faure P. (2014b) Impact of clay mineral on air oxidation of PAH-contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research* 21:11017-11026
- Biache C., Lorgeoux C., Andriatsihoarana S., Colombano S., Faure P. (2015a) Effect of pre-heating on the chemical oxidation efficiency: Implications for the PAH availability measurement in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 286:55-63
- Biache C., Lorgeoux C., Colombano S., Saada A., Faure P. A new, fast and simple way to measure PAH availability in contaminated soils using thermodesorption coupled with molecular analyses. En préparation
- Biache C., Lorgeoux C., Saada A., Colombano S., Faure P. (2017a) Fast method to quantify PAHs in contaminated soils by direct thermodesorption using analytical pyrolysis. *Talanta* 166:241-248

- Biache C., Lorgeoux C., Saada A., Faure P. (2015b) Behavior of PAH/mineral associations during thermodesorption: impact for the determination of mineral retention properties towards PAHs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407:3509-3516
- Biache C., Mansuy-Huault L., Faure P. (2014c) Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications. *Journal of Hazardous Materials* 267:31-39
- Biache C., Mansuy-Huault L., Faure P., Munier-Lamy C., Leyval C. (2008) Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability. *Environmental Pollution* 156:671-677
- Biache C., Ouali S., Cebron A., Lorgeoux C., Colombano S., Faure P. (2017b) Bioremediation of PAH-contaminated soils: Consequences on formation and degradation of polar-polycyclic aromatic compounds and microbial community abundance. *Journal of Hazardous Materials* 329:1-10
- Biswas B., Sarkar B., Rusmin R., Naidu R. (2015) Bioremediation of PAHs and VOCs: Advances in clay mineral-microbial interaction. *Environment International* 85:168-181
- Block P.A., Brown R.A., Robinson D. (2004) Novel activation technologies for sodium persulfate *in situ* chemical oxidation. Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, California, United States of America
- Bocos E., Fernandez-Costas C., Pazos M., Sanroman M.A. (2015) Removal of PAHs and pesticides from polluted soils by enhanced electrokinetic-Fenton treatment. *Chemosphere* 125:168-174
- Bogan B.W., Sullivan W.R. (2003) Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere* 52:1717-1726
- Bogan B.W., Trbovic V. (2003) Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. *Journal of Hazardous Materials* B100:285-300
- Bogan B.W., Trbovic V., Paterek J.R. (2003) Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils. *Chemosphere* 50:15-21
- Bonnard M., Devin S., Leyval C., Morel J.L., Vasseur P. (2010) The influence of thermal desorption on genotoxicity of multipolluted soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73:955-960
- Borrachero M.V., Paya J., Bonilla M., Monzo J. (2008) The use of thermogravimetric analysis technique for the characterization of construction materials. The gypsum case. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 91:503-509
- Boulangé M. (2017) Compréhension des mécanismes d'émission et de transfert des composés aromatiques polycycliques oxygénés des sols vers les eaux souterraines. Doctorat, Université de Lorraine, en cours d'évaluation des rapporteurs
- Boularbah A., Schwartz C., Bitton G., Morel J.L. (2006) Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 1. Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils. *Chemosphere* 63:802-810
- Bour O. (2005) Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques - Guide méthodologique. INERIS, France, pp. 99
- Boving T.B., Brusseau M.L. (2000) Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media: comparison of several solubilization agents. *Journal of Contaminant Hydrology* 42:51-67
- Box G.E.P., Stuart Hunter J., Hunter W.G. (2005) Statistics for experimenters - Design, innovation, and discovery - 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc., United States of America, pp. 664
- Brignon J.-M. (2006) HAP - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. INERIS, France, pp. 50
- Broholm M.M., Broholm K., Arvin E. (1999) Sorption of heterocyclic compounds from a complex mixture of coal-tar compounds on natural clayey till. *Journal of Contaminant Hydrology* 39:201-226
- Brown G.S., Barton L.L., Thomson B.M. (2003) Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Management* 23:737-740

- Brown R.A. (2003) *In situ* chemical oxidation: performance, practice, and pitfalls. AFCEE Technology Transfer Workshop, San Antonio, Texas, United States of America
- Buffinton G.D., Ollinger K., Brunmark A., Cadenas E. (1989) DT-diaphorase-catalysed reduction of 1,4-naphthoquinone derivatives and glutathionyl-quinone conjugates. Effect of substituents on autoxidation rates. *Biochemical Journal* 257:561-571
- Cachada A., Pereira R., da Silva E.F., Duarte A.C. (2014) The prediction of PAHs bioavailability in soils using chemical methods: state of the art and future challenges. *Science of the Total Environment* 472:463-480
- Calvet R. (1989) Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives* 83:145-177
- Calvet R. (2003) Le sol : propriétés et fonctions - Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Editions France Agricole, Dunod, Paris, France, pp. 456
- Carter M.R. (2002) Soil quality for sustainable land management: organic matter and aggregation interactions that maintain soil functions. *Agronomy Journal* 94:38-47
- Cassidy D.P., Srivastava V.J., Dombrowski F.J., Lingle J.W. (2015) Combining in situ chemical oxidation, stabilization, and anaerobic bioremediation in a single application to reduce contaminant mass and leachability in soil. *Journal of Hazardous Materials* 297:347-355
- Cébron A., Beguiristain T., Faure P., Norini M.-P., Masfarau J.-F., Leyval C. (2009) Influence of vegetation on the *in situ* bacterial community and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) degraders in aged PAH-contaminated or thermal-desorption-treated soil. *Applied and Environmental Microbiology* 75:6322-6330
- Cébron A. et al. (2011) Biological functioning of PAH-polluted and thermal desorption-treated soils assessed by fauna and microbial bioindicators. *Research in Microbiology* 162:896-907
- Cébron A., Faure P., Lorgeoux C., Ouvrard S., Leyval C. (2013) Experimental increase in availability of a PAH complex organic contamination from an aged contaminated soil: consequences on biodegradation. *Environmental Pollution* 177:98-105
- Chang M.C., Kang H.Y. (2009) Remediation of pyrene-contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 44:576-582
- Chen C.F., Binh N.T., Chen C.W., Dong C.D. (2015) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments using sodium persulfate activated by temperature and nanoscale zero-valent iron. *Journal of the Air & Waste Management Association* 65:375-383
- Chen F., Tan M., Ma J., Li G., Qu J. (2016a) Restoration of manufactured gas plant site soil through combined ultrasound-assisted soil washing and bioaugmentation. *Chemosphere* 146:289-299
- Chen F., Tan M., Ma J., Zhang S., Li G., Qu J. (2016b) Efficient remediation of PAH-metal co-contaminated soil using microbial-plant combination: A greenhouse study. *Journal of Hazardous Materials* 302:250-261
- Chen W., Hou L., Luo X., Zhu L. (2009) Effects of chemical oxidation on sorption and desorption of PAHs in typical Chinese soils. *Environmental Pollution* 157:1894-1903
- Cheng M., Zeng G., Huang D., Yang C., Lai C., Zhang C., Liu Y. (2017) Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds. *Chemical Engineering Journal* 314:98-113
- Choi H., Kim Y.Y., Lim H., Cho J., Kang J.W., Kim K.S. (2001) Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ozone in the presence of sand. *Water Science and Technology* 43:349-356
- Choi K., Bae S., Lee W. (2014) Degradation of pyrene in cetylpyridinium chloride-aided soil washing wastewater by pyrite Fenton reaction. *Chemical Engineering Journal* 249:34-41
- Chong Z.-Y., Liao X.-Y., Yan X.-L., Sun L., Zhao D., Liang T. (2014) Enhanced Desorption of PAHs from Manufactured Gas Plant Soils Using Different Types of Surfactants. *Pedosphere* 24:209-219
- Colin F. (2000) Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés. Académie des sciences, France, pp. 1
- Colombano S. et al. (2013) PACMAN - Impacts des dépollutions sur des sols contaminés par des composés aromatiques polycycliques : conséquences sur les composés aromatiques

- polycycliques polaires. Actualité des sites et sols pollués et thématiques émergentes - Journée technique n°10 (BRGM, Ministère du Développement Durable), Paris, France
- Colombano S. et al. (2010) Quelle techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices. Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), France, pp. 403
- Corgié S.C., Joner E.J., Leyval C. (2003) Rhizospheric degradation of phenanthrene is a function of proximity to roots. *Plant and Soil* 257:143-150
- Cornelissen G., Gustafsson O. (2004) Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates. *Environmental Science & Technology* 38:148-155
- Cornelissen G., Gustafsson O., Bucheli T.D., Jonker M.T.O., Koelmans A.A., Van Noort P.C.M. (2005) Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environmental Science & Technology* 39:6881-6895
- Cornelissen G., Rigterink H., Ferdinandy M.M.A., Van Noort P.C.M. (1998) Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. *Environmental Science & Technology* 32:966-970
- Cornelissen G., Rigterink H., Ten Hulscher D.E.M., Vrind B.A., Van Noort P.C.M. (2001) A simple tenax® extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20:706-711
- Cornelissen G., Van Noort P.C.M., Govers H.A.J. (1997) Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: Sediment extraction with Tenax® and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16:1351-1357
- Crimi M., Ko S. (2009) Control of manganese dioxide particles resulting from *in situ* chemical oxidation using permanganate. *Chemosphere* 74:847-853
- Crimi M., Quickel M., Ko S. (2009) Enhanced permanganate *in situ* chemical oxidation through MnO₂ particle stabilization: Evaluation in 1-D transport systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 105:69-79
- Crone M. (2001) Diagnostic de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide de la spectrophotométrie UV. Doctorat, Mines Saint-Etienne, INSA Lyon, pp. 183
- Cunico L.P., Ceriani R., Guirardello R. (2013) Estimation of physical properties of vegetable oils and biodiesel using group contribution methods. *Chemical Engineering Transactions* 32:535-540
- De Souza e Silva P.T., Da Silva V.L., De Barros Neto B., Simonnot M.-O. (2009a) Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials* 161:967-973
- De Souza e Silva P.T., Da Silva V.L., De Barros Neto B., Simonnot M.-O. (2009b) Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 168:1269-1273
- De Weert J.P., Keijzer T.J., Van Gaans P.F. (2014) Lowering temperature to increase chemical oxidation efficiency: the effect of temperature on permanganate oxidation rates of five types of well defined organic matter, two natural soils, and three pure phase products. *Chemosphere* 117:94-103
- Delle Site A. (2001) Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *Journal of physical and chemical reference data* 30:187-440
- DOE (1999) *In situ* chemical oxidation using potassium permanganate. Department of Energy, United States of America, pp. 35
- Duchaufour P., Souchier B., Bonneau M. (1977) Pédologie - Tome 1 : Pédogenèse et Classification. Masson, Paris, France, pp. 477
- Durant J.L., Busby Jr W.F., Lafleur A.L., Penman B.W., Crespi C.L. (1996) Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research* 371:123-157

- Eberhardt C., Grathwohl P. (2002) Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. *Journal of Contaminant Hydrology* 59:45-66
- Ehlers G.A., Loibner A.P. (2006) Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: a review of geosorbent characterisation and (bio)availability prediction. *Environmental Pollution* 141:494-512
- EPA (2007) Treatment technologies for site cleanup: annual status report (twelfth edition). Environmental Protection Agency, United States of America, pp. 290
- EPRI (1993) Chemical and physical characteristics of tar samples from selected manufactured gas plant sites - Final report. Electric Power Research Institute, United States of America, pp. 78
- Feitkenhauer H., Muller R., Markl H. (2003) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and long chain alkanes at 60-70 °C by *Thermus* and *Bacillus* spp. *Biodegradation* 14:367-372
- Fernandez M., L'Haridon J. (1992) Influence of lighting conditions on toxicity and genotoxicity of various PAH in the newt in vivo. *Mutation Research* 298:31-41
- Fernandez P., Grifoll M., Solanas A.M., Bayona J.M., Albaiges J. (1992) Bioassay-Directed Chemical Analysis of Genotoxic Components in Coastal Sediments. *Environmental Science & Technology* 26:817-829
- Ferrarese E., Andreottola G., Oprea I.A. (2008) Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 152:128-139
- Fierro A., Angers D.A., Beauchamp C.J. (1999) Restoration of ecosystem function in an abandoned sandpit: plant and soil responses to paper de-inking sludge. *Journal of Applied Ecology* 36:244-253
- Forsey S.P. (2004) *In situ* chemical oxidation of creosote/coal tar residuals: experimental and numerical investigation. Thesis, University of Waterloo pp. 218
- Gan S., Lau E.V., Ng H.K. (2009) Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials* 172:532-549
- Gao Y., Li Q., Ling W., Zhu X. (2011) Arbuscular mycorrhizal phytoremediation of soils contaminated with phenanthrene and pyrene. *Journal of Hazardous Materials* 185:703-709
- Garcia-Delgado C., D'Annibale A., Pesciaroli L., Yunta F., Crognale S., Petruccioli M., Eymar E. (2015) Implications of polluted soil biostimulation and bioaugmentation with spent mushroom substrate (*Agaricus bisporus*) on the microbial community and polycyclic aromatic hydrocarbons biodegradation. *Science of the Total Environment* 508:20-28
- Garrido-Ramirez E.G., Theng B.K.G., Mora M.L. (2010) Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Applied Clay Science* 47:182-192
- Goi A., Trapido M. (2004) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: The fenton reagent versus ozonation. *Environmental Technology* 25:155-164
- Gomez J., Alcantara M.T., Pazos M., Sanroman M.A. (2009) A two-stage process using electrokinetic remediation and electrochemical degradation for treating benzo[a]pyrene spiked kaolin. *Chemosphere* 74:1516-1521
- Gomez J., Alcantara M.T., Pazos M., Sanroman M.A. (2010) Soil washing using cyclodextrins and their recovery by application of electrochemical technology. *Chemical Engineering Journal* 159:53-57
- Gong Z., Wang X., Tu Y., Wu J., Sun Y., Li P. (2010) Polycyclic aromatic hydrocarbon removal from contaminated soils using fatty acid methyl esters. *Chemosphere* 79:138-143
- Gong Z., Wilke B.-M., Alef K., Li P., Zhou Q. (2006) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from manufactured gas plant-contaminated soils using sunflower oil: Laboratory column experiments. *Chemosphere* 62:780-787
- Griffin W.C. (1949) Classification of surface-active agents by "HLB". *Journal of Cosmetic Science* 1:311-326
- Gryzenia J., Cassidy D., Hampton D. (2009) Production and accumulation of surfactants during the chemical oxidation of PAH in soil. *Chemosphere* 77:540-545

- Hahladakis J.N., Lekkas N., Smonias A., Gidaracos E. (2014) Sequential application of chelating agents and innovative surfactants for the enhanced electroremediation of real sediments from toxic metals and PAHs. *Chemosphere* 105:44-52
- Han D., Currell M.J. (2017) Persistent organic pollutants in China's surface water systems. *Science of the Total Environment* 580:602-625
- Han X., Hu H., Shi X., Zhang L., He J. (2017) Effects of different agricultural wastes on the dissipation of PAHs and the PAH-degrading genes in a PAH-contaminated soil. *Chemosphere* 172:286-293
- Han Y.M. et al. (2015) Stronger association of polycyclic aromatic hydrocarbons with soot than with char in soils and sediments. *Chemosphere* 119:1335-1345
- Haritash A.K., Kaushik C.P. (2009) Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of Hazardous Materials* 169:1-15
- Harmsen J., Naidu R. (2013) Bioavailability as a tool in site management. *Journal of Hazardous Materials* 261:840-846
- Haselow J.S., Siegrist R.L., Crimi R.L., Jarosh T. (2003) Estimating the total oxidant demand for *in situ* chemical oxidation design. *Remediation* 13:5-16
- Hatzinger P.B., Alexander M. (1995) Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environmental Science & Technology* 29:537-545
- Hazarika N., Srivastava A., Das A. (2017) Quantification of particle bound metallic load and PAHs in urban environment of Delhi, India: Source and toxicity assessment. *Sustainable Cities and Society* 29:58-67
- Hu J., Aitken M.D. (2012) Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from field-contaminated soil to a two-dimensional hydrophobic surface before and after bioremediation. *Chemosphere* 89:542-547
- Huang W., Peng P., Yu Z., Fu J. (2003) Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry* 18:955-972
- Hwang S., Cutright T.J. (2002) Impact of clay minerals and DOM on the competitive sorption/desorption of PAHs. *Soil and Sediment Contamination* 11:269-291
- IARC (2012) IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans - Chemical agents and related occupations, volume 100 F, a review of human carcinogens. International Agency for Research on Cancer - World Health Organization, Lyon, France, pp. 628
- ICF (2005) Site de l'ancienne usine à gaz d'Arles (13). Diagnostic approfondi. ICF Environnement, France, pp. 21
- Imlay J.A., Linn S. (1988) DNA damage and oxygen radical toxicity. *Science* 240:1302-1309
- INERIS (2005) Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. <http://www.ineris.fr/rapports-d%C3%A9tude/toxicologie-et-environnement/fiches-de-donn%C3%A9es-toxicologiques-et-environnementales-d#stheme-1921>. Consulté le 06 Mars 2014
- Isosaari P., Piskonen R., Ojala P., Voipio S., Eilola K., Lehmus E., Itavaara M. (2007) Integration of electrokinetics and chemical oxidation for the remediation of creosote-contaminated clay. *Journal of Hazardous Materials* 144:538-548
- ITRC (2005) Technical and regulatory guidance for *in situ* chemical oxidation of contaminated soil and groundwater, Second edition. Interstate Technology & Regulatory Council, In Situ Chemical Oxidation Team Washington D.C., United States of America, pp. 172
- Janković B.Z., Janković M.M. (2014) Thermal characterization and isothermal kinetic analysis of commercial Creosote decomposition process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115:823-832
- Johnsen A., Karlson U. (2007) Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 76:533-543

- Jones K.C., de Voogt P. (1999) Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution* 100:209-221
- Jonsson S., Persson Y., Frankki S., Lundstedt S., Van Bavel B., Haglund P., Tysklind M. (2006) Comparison of Fenton's Reagent and Ozone Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aged Contaminated Soils. *Journal of Soils and Sediments* 6:208-214
- Jonsson S., Persson Y., Frankki S., van Bavel B., Lundstedt S., Haglund P., Tysklind M. (2007) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: a multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. *Journal of Hazardous Materials* 149:86-96
- Jorfi S., Rezaee A., Mobeh-Ali G.-A., Jaafarzadeh N.A. (2013) Application of Biosurfactants Produced by *Pseudomonas aeruginosa* SP4 for Bioremediation of Soils Contaminated by Pyrene. *Soil and Sediment Contamination* 22:890-911
- Kabir-ud-Din, Shafi M., Bhat P.A., Dar A.A. (2009) Solubilization capabilities of mixtures of cationic Gemini surfactant with conventional cationic, nonionic and anionic surfactants towards polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials* 167:575-581
- Kanel S.R., Neppolian B., Choi H., Yang J.-W. (2003) Heterogeneous Catalytic Oxidation of Phenanthrene by Hydrogen Peroxide in Soil Slurry: Kinetics, Mechanism, and Implication. *Soil and Sediment Contamination* 12:101-117
- Karimi A., Mahdizadeh F., Eskandarian M. (2012) Enzymatic *in-situ* generation of H₂O₂ for decolorization of acid blue 113 by Fenton process. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 18:89-94
- Karl J., Nieman C., Sims R.C., Sims J.L., Sorensen D.L., McLean J.E., Rice J.A. (1999) [14C]-Pyrene bound residue evaluation using MIBK fractionation method for creosote-contaminated soil. *Environmental Science & Technology* 33:776-781
- Keane A., Lau P.C.K., Ghoshal S. (2008) Use of a whole-cell biosensor to assess the bioavailability enhancement of aromatic hydrocarbon compounds by nonionic surfactants. *Biotechnology and Bioengineering* 99:86-98
- Khan E., Wirojanagud W., Sermsai N. (2009) Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds. *Journal of Hazardous Materials* 161:1024-1034
- Khan M.I. et al. (2011) Assessment of pyrene bioavailability in soil by mild hydroxypropyl- β -cyclodextrin extraction. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 60:107-115
- Khodadoust A.P., Reddy K.R., Maturi K. (2005) Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil. *Journal of Hazardous Materials* 117:15-24
- Killian P.F., Bruell C.J., Liang C., Marley M.C. (2007) Iron (II) activated persulfate oxidation of MGP contaminated soil. *Soil and Sediment Contamination* 16:523-537
- Killops S., Killops V. (2005) Introduction to organic chemistry, second edition. Blackwell Publishing Ltd., Oxford, United Kingdom, pp. 393
- Kim J.-H., Han S.-J., Kim S.-S., Yang J.-W. (2006) Effect of soil chemical properties on the remediation of phenanthrene-contaminated soil by electrokinetic-Fenton process. *Chemosphere* 63:1667-1676
- Kim S.-S., Kim J.-H., Han S.-J. (2005) Application of the electrokinetic-Fenton process for the remediation of kaolinite contaminated with phenanthrene. *Journal of Hazardous Materials* B118:121-131
- Kishikawa N., Wada M., Ohba Y., Nakashima K., Kuroda N. (2004) Highly sensitive and selective determination of 9,10-phenanthrenequinone in airborne particulates using high-performance liquid chromatography with pre-column derivatization and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A* 1057:83-88
- Knecht A.L. et al. (2013) Comparative developmental toxicity of environmentally relevant oxygenated PAHs. *Toxicology and Applied Pharmacology* 271:266-275
- Kopinke F.-D., Porschmann J., Stottmeister U. (1995) Sorption of organic pollutants on anthropogenic humic matter. *Environmental Science & Technology* 29:941-950

- Kottler B.D., Alexander M. (2001) Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil. *Environmental Pollution* 113:293-298
- Kottler B.D., White J.C., Kelsey J.W. (2001) Influence of soil moisture on the sequestration of organic compounds in soil. *Chemosphere* 42:893-898
- Kubatova A., Steckler T.S., Gallagher J.R., Hawthorne S.B., Picklo M.J. (2004) Toxicity of wide-range polarity fractions from wood smoke and diesel exhaust particulate obtained using hot pressurized water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23:2243-2250
- Kulik N., Goi A., Trapido M., Tuhkanen T. (2006) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management* 78:382-391
- Kuppusamy S., Thavamani P., Venkateswarlu K., Lee Y.B., Naidu R., Megharaj M. (2017) Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere* 168:944-968
- Lampi M.A., Gurska J., McDonald K.I.C., Xie F., Huang X.-D., George Dixon D., Greenberg B.M. (2005) Photoinduced toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*: ultraviolet-mediated effects and the toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbon photoproducts. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25:1079-1087
- Laurent F. (2012) Impact de l'oxydation chimique et de la refunctionalisation sur des paramètres physico-chimiques et biologiques de terres contaminées aux HAP. Doctorat, Université de Lorraine, pp. 212
- Lee B.-D., Hosomi M. (2001a) Fenton oxidation of ethanol-washed distillation-concentrated benzo(a)pyrene: reaction product identification and biodegradability. *Water Research* 35:2314-2319
- Lee B.-D., Hosomi M. (2001b) A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene. *Chemosphere* 43:1127-1132
- Lee L.S., Rao P.S.C., Okuda I. (1992) Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water. *Environmental Science & Technology* 26:2110-2115
- Lee S.-H., Lee W.-S., Lee C.-H., Kim J.-G. (2008) Degradation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere of grasses and legumes. *Journal of Hazardous Materials* 153:892-898
- Leleu J., Triolet J. (2003) Réactions chimiques dangereuses. INRS, France, pp. 407
- Lemaire J. (2011) Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, pp. 251
- Lemaire J., Buès M., Kabeche T., Hanna K., Simonnot M.-O. (2013) Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1:1261-1268
- Li C., Suzuki K. (2010) Resources, properties and utilization of tar. *Resources, Conservation and Recycling* 54:905-915
- Li X., Li P., Lin X., Zhang C., Li Q., Gong Z. (2008) Biodegradation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by microbial consortia in soil and slurry phases. *Journal of Hazardous Materials* 150:21-26
- Li X.D., Schwartz F.W. (2004a) DNAPL remediation with *in situ* chemical oxidation using potassium permanganate. II. Increasing removal efficiency by dissolving Mn oxide precipitates. *Journal of Contaminant Hydrology* 68:269-287
- Li X.D., Schwartz F.W. (2004b) DNAPL remediation with *in situ* chemical oxidation using potassium permanganate. Part I. Mineralogy of Mn oxide and its dissolution in organic acids. *Journal of Contaminant Hydrology* 68:39-53
- Liang C., Guo Y.-Y. (2010) Mass transfer and chemical oxidation of naphthalene particles with zerovalent iron activated persulfate. *Environmental Science & Technology* 44:8203-8208
- Liang X. et al. (2017) Drivers and applications of integrated clean-up technologies for surfactant-enhanced remediation of environments contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Environmental Pollution* 225:129-140

- Liang X., Guo C., Wei Y., Lin W., Yi X., Lu G., Dang Z. (2016) Cosolubilization synergism occurrence in codesorption of PAH mixtures during surfactant-enhanced remediation of contaminated soil. *Chemosphere* 144:583-590
- Liao C., Liang X., Lu G., Thai T., Xu W., Dang Z. (2015) Effect of surfactant amendment to PAHs-contaminated soil for phytoremediation by maize (*Zea mays* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112:1-6
- Liao X., Zhao D., Yan X. (2011) Determination of potassium permanganate demand variation with depth for oxidation-remediation of soils from a PAHs-contaminated coking plant. *Journal of Hazardous Materials* 193:164-170
- Liao X., Zhao D., Yan X., Huling S.G. (2014) Identification of persulfate oxidation products of polycyclic aromatic hydrocarbon during remediation of contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 276:26-34
- Lima A.T., Kleingeld P.J., Heister K., Loch J.P.G. (2012) In situ electro-osmotic cleanup of tar contaminated soil—Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Electrochimica Acta* 86:142-147
- Liste H.-H., Alexander M. (2000) Plant-promoted pyrene degradation in soil. *Chemosphere* 40:7-10
- Liu R., Xiao N., Wei S., Zhao L., An J. (2014) Rhizosphere effects of PAH-contaminated soil phytoremediation using a special plant named Fire Phoenix. *Science of the Total Environment* 473-474:350-358
- Loibner A.P., Szolar O.H.J., Braun R., Hirmann D. (2004) Toxicity testing of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons using Lumistox(R). *Environmental Toxicology and Chemistry* 23:557-564
- Lors C., Damidot D., Ponge J.-F., Périé F. (2012) Comparison of a bioremediation process of PAHs in a PAH-contaminated soil at field and laboratory scales. *Environmental Pollution* 165:11-17
- Löser C., Seidel H., Zehnsdorf A., Hoffmann P. (2000) Improvement of the bioavailability of hydrocarbons by applying nonionic surfactants during the microbial remediation of a sandy soil. *Acta Biotechnologica* 20:99-118
- Lounes-Hadj Sahraoui A., Fontaine J., Leyval C., Ouvrard S. (2012) La phytodégradation : une solution de traitement pour les polluants organiques ? Phytotechnologies appliquées aux sites pollués - Journée technique nationale (ADEME), Paris, France
- Lu H., Zhang Y., Liu B., Liu J., Ye J., Yan C. (2011) Rhizodegradation gradients of phenanthrene and pyrene in sediment of mangrove (*Kandelia candel* (L.) Druce). *Journal of Hazardous Materials* 196:263-269
- Lukic B., Huguenot D., Panico A., Fabbicino M., van Hullebusch E.D., Esposito G. (2016) Importance of organic amendment characteristics on bioremediation of PAH-contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research* 23:15041-15052
- Lundstedt S. (2003) Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Thesis, Umea University, pp. 64
- Lundstedt S., Haglund P., Oberg L. (2003) Degradation and formation of polycyclic aromatic compounds during bioslurry treatment of an aged gasworks soil. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22:1413-1420
- Lundstedt S., Persson Y., Oberg L. (2006) Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere* 65:1288-1294
- Luthy R.G. et al. (1997) Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science & Technology* 31:3341-3347
- Ma L., Zhang J., Han L., Li W., Xu L., Hu F., Li H. (2012) The effects of aging time on the fraction distribution and bioavailability of PAH. *Chemosphere* 86:1072-1078
- Mader B.T., Uwe-Goss K., Eisenreich S.J. (1997) Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environmental Science & Technology* 31:1079-1086
- Mahjoub B., Jayr E., Bayard R., Gourdon R. (2000) Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under variable experimental conditions. *Water Research* 34:3351-3560

- Mallakin A., McConkey B.J., Miao G., McKibben B., Snieckus V., George Dixon D., Greenberg B.M. (1999) Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: anthracene photooxidation products. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 43:204-212
- Mao X., Jiang R., Xiao W., Yu J. (2015) Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: a review. *Journal of Hazardous Materials* 285:419-435
- Marin-Morales M.A., Leme D.M., Mazzeo D.E.C. (2009) A review of the hazardous effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on living organisms. In: Polycyclic aromatic hydrocarbons: pollution, health effects and chemistry. Haines PA, Hendrickson MD. Nova Science Publishers, United States of America, 1-50
- Masten S.J., Davies S.H.R. (1997) Efficacy of *in situ* ozonation for the remediation of PAH contaminated soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 28:327-335
- Maturi K., Reddy K.R. (2008) Extractants for the removal of mixed contaminants from soils. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 17:586-608
- McConkey B.J., C.L. D., Dixon D.G., Greenberg B.M. (1997) Toxicity of a PAH photooxidation product to the bacteria *Photobacterium Phosphoreum* and the duckweed *Lemna Gibba*: Effects of phenanthrene and its primary photoproduct, phenanthrenequinone. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16:892-899
- Meisl T., Dubsky M., Sramek F., Necas T. (2012) The effect of clay amendment on substrate properties and growth of woody plants. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis* 60:163-170
- Meleshyn A., Tunega D. (2011) Adsorption of phenanthrene on Na-montmorillonite: a model study. *Geoderma* 169:41-46
- Merino J., Bucala V. (2007) Effect of temperature on the release of hexadecane from soil by thermal treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143:455-461
- Metzger K.B. et al. (2004) Ambient air pollution and cardiovascular emergency department visits. *Epidemiology* 15:46-56
- Michel J.-M. (2012) Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France - Les charbonnages de France. Société Chimique de France. http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/c_6_000_000.vfx2_sav.pdf. Consulté le 27 Avril 2017
- Moller M., Hagen I., Ramdahl T. (1985) Mutagenicity of polycyclic aromatic compounds (PAC) identified in source emissions and ambient air. *Mutation Research* 157:149-156
- Monserie M.F., Watteau F., Villemin G., Ouvrard S., Morel J.L. (2009) Technosol genesis: identification of organo-mineral associations in a young Technosol derived from coking plant waste materials. *Journal of Soils and Sediments* 9:537-546
- Montgomery D.C. (2009) Design and analysis of experiments, 7th edition. John Wiley & Sons, Inc., United States of America, pp. 655
- Mora V.C., Madueno L., Peluffo M., Rosso J.A., Del Panno M.T., Morelli I.S. (2014) Remediation of phenanthrene-contaminated soil by simultaneous persulfate chemical oxidation and biodegradation processes. *Environmental Science and Pollution Research* 21:7548-7556
- Mousset E. (2013) Integrated processes for removal of persistent organic pollutants: soil washing and electrochemical advanced oxidation processes combined to a possible biological post-treatment. Doctorat, Université Paris Est, Université de Cassino, pp. 301
- Mousset E., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Oturan N., Guibaud G., Esposito G., Oturan M.A. (2016) Impact of electrochemical treatment of soil washing solution on PAH degradation efficiency and soil respirometry. *Environmental Pollution* 211:354-362
- Mousset E., Oturan M.A., Van Hullebusch E.D., Guibaud G., Esposito G. (2014a) Soil Washing/Flushing Treatments of Organic Pollutants Enhanced by Cyclodextrins and Integrated Treatments: State of the Art. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44:705-795
- Mousset E., Oturan N., van Hullebusch E.D., Guibaud G., Esposito G., Oturan M.A. (2014b) Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-

- Fenton process--study of soil washing recycling possibilities and environmental impact. *Water Research* 48:306-316
- Mousset E., Oturan N., van Hullebusch E.D., Guibaud G., Esposito G., Oturan M.A. (2014c) Treatment of synthetic soil washing solutions containing phenanthrene and cyclodextrin by electro-oxidation. Influence of anode materials on toxicity removal and biodegradability enhancement. *Applied Catalysis B: Environmental* 160-161:666-675
- Muller S., Totsche K.U., Kogel-Knabner I. (2007) Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *European Journal of Soil Science* 58:918-931
- Nadim F., Huang K.-C., Dahmani A.M. (2006) Remediation of soil and ground water contaminated with PAH using heat and Fe(II)-EDTA catalyzed persulfate oxidation. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus* 6:227-232
- Naidu R. (2014) Remediating soils: Bioavailability as a tool in site management. The 10th SETAC Europe Special Science Symposium, Brussels, Belgium
- Nam K., Alexander M. (1998) Role of nonporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: Tests with model solids. *Environmental Science & Technology* 32:71-74
- Nam K., Rodriguez W., Kukor J.J. (2001) Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere* 45:11-20
- Ncibi M.C., Mahjoub B., Gourdon R. (2007) Effects of aging on the extractability of naphthalene and phenanthrene from Mediterranean soils. *Journal of Hazardous Materials* 146:378-384
- Ng Y.S., Sen Gupta B., Hashim M.A. (2014) Stability and performance enhancements of Electrokinetic-Fenton soil remediation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 13:251-263
- Ni H., Zhou W., Zhu L. (2014) Enhancing plant-microbe associated bioremediation of phenanthrene and pyrene contaminated soil by SDBS-Tween 80 mixed surfactants. *Journal of Environmental Sciences* 26:1071-1079
- Nishihara T. et al. (2000) Estrogenic activities of 517 chemicals by yeast two-hybrid assay. *Journal of Health Science* 46:282-298
- Norini M.-P. (2007) Ecodynamique des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et des communautés microbiennes dans des sols à pollution mixte (HAP, métaux) avant et après traitement par biopile et par désorption thermique : Influence de la rhizosphère et de la mycorhization. Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, pp. 303
- O'Carroll D., Sleep B., Krol M., Boparai H., Kocur C. (2013) Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources* 51:104-122
- O'Mahony M.M., Dobson A.D.W., Barnes J.D., Singleton I. (2006) The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere* 63:307-314
- Oh S.-Y., Shin D.-S. (2014) Treatment of diesel-contaminated soil by Fenton and persulfate oxidation with zero-valent iron. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 23:180-193
- Ollinger K., Brunmark A. (1991) Effect of hydroxy substituent position on 1,4-naphthoquinone toxicity to rat hepatocyte. *The Journal of Biological Chemistry* 266:21496-21503
- Oonnittan A., Isoaari P., Sillanpaa M. (2010) Oxidant availability in soil and its effect on HCB removal during electrokinetic Fenton process. *Separation and Purification Technology* 76:146-150
- Ouvrard S. et al. (2011) *In situ* assessment of phytotechnologies for multicontaminated soil management. *International Journal of Phytoremediation* 13:245-263
- Ouvrard S., Leglize P., Morel J.L. (2014) PAH phytoremediation: rhizodegradation or rhizoattenuation? *International Journal of Phytoremediation* 16:46-61
- Palmroth M.R.T., Langwaldt J.H., Aunola T.A., Goi A., Puhakka J.A., Tuhkanen T.A. (2006) Treatment of PAH-contaminated soil by combination of Fenton's reaction and biodegradation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81:598-607
- Panagos P., Van Liedekerke M., Yigini Y., Montanarella L. (2013) Contaminated sites in Europe: review of the current situation based on data collected through a European network. *Journal of Environmental and Public Health* 2013:11
- Panda M., Kabir-ud-Din (2013) Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by gemini-conventional mixed surfactant systems. *Journal of Molecular Liquids* 187:106-113

- Paraíba L.C., Queiroz S.C.N., Maia A.H.N., Ferracini V.L. (2010) Bioconcentration factor estimates of polycyclic aromatic hydrocarbons in grains of corn plants cultivated in soils treated with sewage sludge. *Science of the Total Environment* 408:3270-3276
- Pardo F., Peluffo M., Santos A., Romero A. (2016) Optimization of the application of the Fenton chemistry for the remediation of a contaminated soil with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 91:1763-1772
- Paria S. (2008) Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science* 138:24-58
- Park J.-Y., Kim S.-J., Lee Y.-J., Baek K., Yang J.-W. (2005) EK-Fenton process for removal of phenanthrene in a two-dimensional soil system. *Engineering Geology* 77:217-224
- Parrish Z.D., Banks M.K., Schwab A.P. (2004) Effectiveness of phytoremediation as a secondary treatment for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in composted soil. *International Journal of Phytoremediation* 6:119-137
- Pazos M., Rosales E., Alcantara T., Gomez J., Sanroman M.A. (2010) Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: a review. *Journal of Hazardous Materials* 177:1-11
- Pedron F., Petruzzelli G. (2011) Green remediation strategies to improve the quality of contaminated soils. *Chemistry and Ecology* 27:89-95
- Peng L., Deng D., Ye F. (2015) Efficient oxidation of high levels of soil-sorbed phenanthrene by microwave-activated persulfate: implication for in situ subsurface remediation engineering. *Journal of Soils and Sediments* 16:28-37
- Pernot A., Ouvrard S., Leglize P., Faure P. (2013) Protective role of fine silts for PAH in a former industrial soil. *Environmental Pollution* 179:81-87
- Pernot A. et al. (2014) Impact of fresh organic matter incorporation on PAH fate in a contaminated industrial soil. *Science of the Total Environment* 497-498:345-352
- Peters C.A., Wammer K.H., Knightes C.D. (2000) Multicomponent NAPL solidification thermodynamics. *Transport in Porous Media* 38:57-77
- Piatt J.J., Brusseau M.L. (1998) Rate-limited sorption of hydrophobic organic compounds by soils with well-characterized organic matter. *Environmental Science & Technology* 32:1604-1608
- Pickering R.W. (2000) Toxicity of polyaromatic hydrocarbons other than benzo(a)pyrene: a review. *Journal of Toxicology: Cutaneous and Ocular Toxicology* 19:55-67
- Pignatello J.J., Xing B. (1996) Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology* 30:1-11
- Pina J., Merino J., Errazu A.F., Bucala V. (2002) Thermal treatment of soils contaminated with gas oil: influence of soil composition and treatment temperature. *Journal of Hazardous Materials* 94:273-290
- Piskonen R., Itavaara M. (2004) Evaluation of chemical pretreatment of contaminated soil for improved PAH bioremediation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 65:627-634
- Pitts Jr J.N. et al. (1982) Mutagens in diesel exhaust particulate - Identification and direct activities of 6-nitrobenzo[a]pyrene, 9-nitroanthracene, 1-nitropyrene and 5H-phenanthro[4,5-bcd]pyran-5-one. *Mutation Research* 103:241-249
- Poot A., Jonker M.T., Gillissen F., Koelmans A.A. (2014) Explaining PAH desorption from sediments using Rock Eval analysis. *Environmental Pollution* 193:247-253
- Price J., Rochefort L., Quinty F. (1998) Energy and moisture considerations on cutover peatlands: surface microtopography, mulch cover and *Sphagnum* regeneration. *Ecological Engineering* 10:293-312
- Puglisi E., Cappa F., Frgoulis G., Trevisan M., Del Re A.A.M. (2007) Bioavailability and degradation of phenanthrene in compost amended soils. *Chemosphere* 67:548-556
- Qiu X., Leland T.W., Shah S.I., Sorensen D.L., Kendall E.W. (1997) Field study: grass remediation for clay soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. Kruger EL, Anderson TA, Coats JR. American Chemical Society, United States of America, 186-199

- Quiroz M.A., Sanchez-Salas J.L., Reyna S., Bandala E.R., Peralta-Hernandez J.M., Martinez-Huitle C.A. (2014) Degradation of 1-hydroxy-2,4-dinitrobenzene from aqueous solutions by electrochemical oxidation: Role of anodic material. *Journal of Hazardous Materials* 268:6-13
- Ranc B., Faure P., Croze V., Lorgeoux C., Simonnot M.O. (2017) Comparison of the effectiveness of soil heating prior or during in situ chemical oxidation (ISCO) of aged PAH-contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research* 24:11265-11278
- Ranc B., Faure P., Croze V., Simonnot M.O. (2016) Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials* 312:280-297
- Ravanipour M., Kalantary R.R., Mohseni-Bandpi A., Esrafil A., Farzadkia M., Hashemi-Najafabadi S. (2015) Experimental design approach to the optimization of PAHs bioremediation from artificially contaminated soil: application of variables screening development. *Journal of Environmental Health Science & Engineering* 13
- Reddy K.R., Karri M.R. (2008) Effect of oxidant dosage on integrated electrochemical remediation of contaminant mixtures in soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 43:881-893
- Rede D., Santos L.H., Ramos S., Oliva-Teles F., Antao C., Sousa S.R., Delerue-Matos C. (2016) Ecotoxicological impact of two soil remediation treatments in *Lactuca sativa* seeds. *Chemosphere* 159:193-198
- Reichenberg F., Mayer P. (2006) Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25:1239-1245
- Reid B.J., Jones K.C., Semple K.T. (2000) Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments—a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution* 108:103-112
- Rentz J.A., Alvarez P.J.J., Schnoor J.L. (2005) Benzo[a]pyrene co-metabolism in the presence of plant root extracts and exudates: Implications for phytoremediation. *Environmental Pollution* 136:477-484
- Rentz J.A., Alvarez P.J.J., Schnoor J.L. (2008) Benzo[a]pyrene degradation by *Sphingomonas yanoikuyae* JAR02. *Environmental Pollution* 151:669-677
- Ressler B.P., Kneifel H., Winter J. (1999) Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of humic acid-like residues during bacterial PAH degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 53:85-91
- Reynaud S., Deschaux P. (2006) The effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the immune system of fish: a review. *Aquatic Toxicology* 77:229-238
- Rhodes A.H., McAllister L.E., Semple K.T. (2010) Linking desorption kinetics to phenanthrene biodegradation in soil. *Environmental Pollution* 158:1348-1353
- Riding M.J., Doick K.J., Martin F.L., Jones K.C., Semple K.T. (2013) Chemical measures of bioavailability/bioaccessibility of PAHs in soil: fundamentals to application. *Journal of Hazardous Materials* 261:687-700
- Rivas J., Gimeno O., de la Calle R.G., Beltrán F.J. (2009) Ozone treatment of PAH contaminated soils: operating variables effect. *Journal of Hazardous Materials* 169:509-515
- Rochefort L. (2000) *Sphagnum* - A keystone genus in habitat restoration. *The Bryologist* 103:503-508
- Rockne K.J., Chee-Sanford J.C., Sanford R.A., Hedlund B.P., Staley J.T., Strand S.E. (2000) Anaerobic naphthalene degradation by microbial pure cultures under nitrate-reducing conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 66:1595-1603
- Rodriguez S., Vasquez L., Costa D., Romero A., Santos A. (2014) Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere* 101:86-92
- Roig N., Sierra J., Marti E., Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L. (2012) Long-term amendment of Spanish soils with sewage sludge: Effects on soil functioning. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 158:41-48

- Rosas J.M., Vicente F., Santos A., Romero A. (2011) Enhancing *p*-cresol extraction from soil. *Chemosphere* 84:260-264
- Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J. (2003) Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur. Mesures - Analyses. Techniques d'analyse* P1050
- RTE (2016) Bilan électrique 2015. Réseau de Transport d'Electricité, France, pp. 72
- Russo L., Rizzo L., Belgiorno V. (2010) PAHs contaminated soils remediation by ozone oxidation. *Desalination and Water Treatment* 23:161-172
- Sahl J., Munakata-Marr J. (2006) The Effects of *In Situ* Chemical Oxidation on Microbiological Processes: A Review. *Remediation* 16:57-70
- Salager J.L. (1993) Surfactifs en solution aqueuse. Universidad de los andes, Venezuela, pp. 29
- Sales P.S., de Rossi R.H., Fernandez M.A. (2011) Different behaviours in the solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in water induced by mixed surfactant solutions. *Chemosphere* 84:1700-1707
- Semple K.T., Doick K.J., Jones K.C., Burauel P., Craven A., Harms H. (2004) Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environmental Science & Technology* 38:228A-231A
- Semple K.T., Morriss A.W.J., Paton G.I. (2003) Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *European Journal of Soil Science* 54:809-818
- Semple K.T., Riding M.J., McAllister L.E., Sopena-Vazquez F., Bending G.D. (2013) Impact of black carbon on the bioaccessibility of organic contaminants in soil. *Journal of Hazardous Materials* 261:808-816
- Seo S.-J., Kim J.-H., Shin J.-W., Park J.-Y. (2015) Treatment of Artificial and Real Co-contaminated Soil by an Enhanced Electrokinetic-Fenton Process with a Soil Flushing Method. *Water, Air, & Soil Pollution* 226
- Seo Y., Bishop P.L. (2007) Influence of nonionic surfactant on attached biofilm formation and phenanthrene bioavailability during simulated surfactant enhanced bioremediation. *Environmental Science & Technology* 41:7107-7113
- Sepic E., Bricelj M., Leskovsek H. (2003) Toxicity of fluoranthene and its biodegradation metabolites to aquatic organisms. *Chemosphere* 52:1125-1133
- Séré G. (2007) Fonctionnement et évolution pédogénétique de Technosols issus d'un procédé de construction de sol. Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, pp. 228
- Séré G., Schwartz C., Cortet J., Guimont S., Watteau F., Simonnot M.O., Morel J.L. (2017) Pedological engineering for brownfield reclamation. In: Soils within cities. Levin MJ, Kim KHJ, Morel JL, Burghardt W, Charzynski P, Shaw RK, SUITMA IWG. Catena-Schweizerbart, Stuttgart, Germany, 152-158
- Shahidi D., Roy R., Azzouz A. (2015) Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 174-175:277-292
- Shi W., Zhang X.N., Jia H.B., Feng S.D., Yang Z.X., Zhao O.Y., Li Y.L. (2017) Effective remediation of aged HMW-PAHs polluted agricultural soil by the combination of *Fusarium* sp. and smooth bromegrass (*Bromus inermis* Leyss.). *Journal of Integrative Agriculture* 16:199-209
- Sidhu S., Gullett B., Striebich R., Klosterman J., Contreras J., DeVito M. (2005) Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions. *Atmospheric Environment* 39:801-811
- Siegrist R.L., Crimi M., Simpkin T.J. (2011) *In situ* chemical oxidation for groundwater remediation. SERDP, ESTCP, United States of America, pp. 715
- Simonnot M.-O., Croze V. (2012) Traitement des sols et nappes par oxydation chimique *in situ*. *Techniques de l'ingénieur - Génie des procédés et protection de l'environnement* J3983
- Sirguy C., De Souza e Silva P.T., Schwartz C., Simonnot M.-O. (2008) Impact of chemical oxidation on soil quality. *Chemosphere* 72:282-289

- Smith M.J., Flowers T.H., Duncan H.J., Alder J. (2006) Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on germination and subsequent growth of grasses and legumes in freshly contaminated soil and soil with aged PAHs residues. *Environmental Pollution* 141:519-525
- Sourkova M., Frouz J., Fettweis U., Bens O., Huttli R.F., Santruckova H. (2005) Soil development and properties of microbial biomass succession in reclaimed post mining sites near Sokolov (Czech Republic) and near Cottbus (Germany). *Geoderma* 129:73-80
- Sun G.-D., Jin J.-H., Xu Y., Zhong Z.-P., Liu Y., Liu Z.-P. (2014) Isolation of a high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading strain and its enhancing the removal of HMW-PAHs from heavily contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation* 90:23-28
- Sun H.-W., Yan Q.-S. (2007) Influence of Fenton oxidation on soil organic matter and its sorption and desorption of pyrene. *Journal of Hazardous Materials* 144:164-170
- Swindell A.L., Reid B.J. (2006) Comparison of selected non-exhaustive extraction techniques to assess PAH availability in dissimilar soils. *Chemosphere* 62:1126-1134
- Tao X.-Q., Lu G.-N., Dang Z., Yang C., Yi X.-Y. (2007) A phenanthrene-degrading strain *Sphingomonas* sp. GY2B isolated from contaminated soils. *Process Biochemistry* 42:401-408
- Tao Z., Raffel R.A., Souid A.-K., Goodisman J. (2009) Kinetic studies on enzyme-catalyzed reactions: oxidation of glucose, decomposition of hydrogen peroxide and their combination. *Biophysical Journal* 96:2977-2988
- Tejada M., Hernandez M.T., Garcia C. (2009) Soil restoration using composted plant residues: Effects on soil properties. *Soil & Tillage Research* 102:109-117
- Teng Y. et al. (2011) Influence of *Rhizobium meliloti* on phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons by alfalfa in an aged contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 186:1271-1276
- Thavamani P., Megharaj M., Naidu R. (2012) Bioremediation of high molecular weight polyaromatic hydrocarbons co-contaminated with metals in liquid and soil slurries by metal tolerant PAHs degrading bacterial consortium. *Biodegradation* 23:823-835
- Tissot B.P., Welte D.H. (1984) Petroleum formation and occurrence, second revised and enlarged edition. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo, pp. 720
- Todor D.N. (1976) Thermal analysis of minerals. Abacus Press, England, pp. 256
- Touzé S., Ignatiadis I., Saada A., Gaboriau H. (2005) État de l'art sur la technologie de dépollution des sols et des eaux souterraines par oxydation *in situ*. Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), France, pp. 63
- Tran L.-H., Drogui P., Mercier G., Blais J.-F. (2009) Coupling extraction-flotation with surfactant and electrochemical degradation for the treatment of PAH contaminated hazardous wastes. *Journal of Hazardous Materials* 170:1218-1226
- Trellu C., Mousset E., Pechaud Y., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Esposito G., Oturan M.A. (2016) Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 306:149-174
- Tsitonaki A., Petri B., Crimi M., Mosbaek H., Siegrist R.L., Bjerg P.L. (2010) *In situ* chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40:55-91
- Tunega D., Gerzabek M.H., Haberhauer G., Totsche K.U., Lischka H. (2009) Model study on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to goethite. *J Colloid Interface Sci* 330:244-249
- Umbuzeiro G.A. et al. (2008) Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from Sao Paulo, Brazil. *Mutation Research* 652:72-80
- Usman M., Chaudhary A., Biache C., Faure P., Hanna K. (2016a) Effect of thermal pre-treatment on the availability of PAHs for successive chemical oxidation in contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research* 23:1371-1380
- Usman M., Faure P., Ruby C., Hanna K. (2012a) Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils. *Chemosphere* 87:234-240

- Usman M., Faure P., Ruby C., Hanna K. (2012b) Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 117-118:10-17
- Usman M., Hanna K., Haderlein S. (2016b) Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: A critical review of major limitations and counter-strategies. *Science of the Total Environment* 569-570:179-190
- Valderrama C., Alessandri R., Aunola T., Cortina J.L., Gamisans X., Tuhkanen T. (2009a) Modified Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils and the potential of bioremediation as post-treatment. *Journal of Hazardous Materials* 166:594-602
- Valderrama C., Alessandri R., Aunola T., Cortina J.L., Gamisans X., Tuhkanen T. (2009b) Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 166:594-602
- Van Noort P.C.M., Cornelissen G., Ten Hulscher T.E.M., Vrind B.A., Rigterink H., Belfroid A. (2003) Slow and very slow desorption of organic compounds from sediment: influence of sorbate planarity. *Water Research* 37:2317-2322
- Vecino X., Rodriguez-Lopez L., Cruz J.M., Moldes A.B. (2015) Sewage Sludge Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Decontamination Technique Based on the Utilization of a Lipopeptide Biosurfactant Extracted from Corn Steep Liquor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63:7143-7150
- Veignie E., Rafin C., Landy D., Fourmentin S., Surpateanu G. (2009) Fenton degradation assisted by cyclodextrins of a high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbon benzo[a]pyrene. *Journal of Hazardous Materials* 168:1296-1301
- Venny, Gan S., Ng H.K. (2012a) Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. *Chemical Engineering Journal* 213:295-317
- Venny, Gan S., Ng H.K. (2012b) Inorganic chelated modified-Fenton treatment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils. *Chemical Engineering Journal* 180:1-8
- Venny, Gan S., Ng H.K. (2012c) Modified Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils and the potential of bioremediation as post-treatment. *Science of the Total Environment* 419:240-249
- Viamajala S., Peyton B.M., Richards L.A., Petersen J.N. (2007) Solubilization, solution equilibria, and biodegradation of PAH's under thermophilic conditions. *Chemosphere* 66:1094-1106
- Walker R.F. (2002) Organic amendment, fertilizer, and lime effects on bareroot Jeffrey pine outplanted on a Sierra Nevada surface mine. *Journal of Sustainable Forestry* 15:29-55
- Walter C., Bispo A., Langlais A., Schwartz C., Chenu C. (2015) Les services écosystémiques des sols : du concept à sa valorisation. *Cahier - Club Demeter* 15:51-68
- Wang C., Sun H., Liu H., Wang B. (2014) Biodegradation of pyrene by *Phanerochaete chrysosporium* and enzyme activities in soils: Effect of SOM, sterilization and aging. *Journal of Environmental Sciences* 26:1135-1144
- Wang G., Zhou Y., Wang X., Chai X., Huang L., Deng N. (2010) Simultaneous removal of phenanthrene and lead from artificially contaminated soils with glycine- β -cyclodextrin. *Journal of Hazardous Materials* 184:690-695
- Wang W. et al. (2011) Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM_{2.5} during the Beijing Olympic Games. *Environmental Science & Technology* 45:6887-6895
- Wang W.H., Hoag G.E., Collins J.B., Naidu R. (2013) Evaluation of surfactant-enhanced *in situ* chemical oxidation (S-ISCO) in contaminated soil. *Water, Air, & Soil Pollution* 224:1713-1722
- Watts R.J. (2006) Improved understanding of Fenton-like reactions for the *in situ* remediation of contaminated groundwater including treatment of sorbed contaminants and destruction of DNAPLs. SERDP, United States of America, pp. 276
- Watts R.J. (2011) Enhanced reactant-contaminant contact through the use of persulfate *in situ* chemical oxidation (ISCO). SERDP, United States of America, pp. 290

- Watts R.J., Stanton P.C., Howsawkung J., Teel A.L. (2002) Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research* 36:4283-4292
- Watts R.J., Teel A. (2005) Chemistry of modified Fenton's reagent (catalyzed H₂O₂ propagations–CHP) for *in situ* soil and groundwater remediation. *Journal of Environmental Engineering* 131:612-622
- Weber Jr W.J., Huang W., Yu H. (1998) Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology* 31:149-165
- Weber Jr W.J., McGinley P.M., Katz L.E. (1991) Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research* 25:499-528
- Wehrer M., Rennert T., Mansfeldt T., Totsche K.U. (2011) Contaminants at Former Manufactured Gas Plants: Sources, Properties, and Processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41:1883-1969
- Wei J., Huang G., An C., Yu H. (2011) Investigation on the solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of single and mixed Gemini surfactants. *Journal of Hazardous Materials* 190:840-847
- Wei J., Huang G., Wang S., Zhao S., Yao Y. (2013) Improved solubilities of PAHs by multi-component Gemini surfactant systems with different spacer lengths. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 423:50-57
- Wei J., Huang G., Zhu L., Zhao S., An C., Fan Y. (2012) Enhanced aqueous solubility of naphthalene and pyrene by binary and ternary Gemini cationic and conventional nonionic surfactants. *Chemosphere* 89:1347-1353
- Wei R., Ni J., Guo L., Yang L., Yang Y. (2014) The effect of aging time on the distribution of pyrene in soil particle-size fractions. *Geoderma* 232-234:19-23
- Wilcke W. (2000) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in soil - a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163:229-248
- Wilcke W. (2007) Review - Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. *Geoderma* 141:157-166
- Wilson S., Farone W., Leonard G., Birnstingl J., Leombruni A. (2013) Catalyzed persulfate: advancing *in situ* chemical oxidation (ISCO) technology. REGENESIS, United States of America, pp. 16
- Wincent E., Jonsson M.E., Bottai M., Lundstedt S., Dreij K. (2015) Aryl hydrocarbon receptor activation and developmental toxicity in zebrafish in response to soil extracts containing unsubstituted and oxygenated PAHs. *Environmental Science & Technology* 49:3869-3877
- Winqvist E. et al. (2014) Bioremediation of PAH-contaminated soil with fungi – From laboratory to field scale. *International Biodeterioration & Biodegradation* 86:238-247
- Wong J.W.C., Fang M. (2000) Effects of lime addition on sewage sludge composting process. *Water Research* 34:3691-3698
- Wu J., Gong Z., Zheng L., Yi Y., Jin J., Li X., Li P. (2010) Removal of high concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil by biodiesel. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 4:387-394
- Wu S.C., Gschwend P.M. (1986) Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environmental Science & Technology* 20:717-725
- Wu Y. (2016) Surfactant-assisted zerovalent iron dechlorination of polychlorinated biphenyl in contaminated sediment. Thesis, Sun Yat-sen University, Université de Lorraine,
- Xia W., Du Z., Cui Q., Dong H., Wang F., He P., Tang Y. (2014) Biosurfactant produced by novel *Pseudomonas* sp. WJ6 with biodegradation of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials* 276:489-498
- Xiao N., Liu R., Jin C., Dai Y. (2015) Efficiency of five ornamental plant species in the phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil. *Ecological Engineering* 75:384-391

- Xie F. et al. (2006) Assessment of the toxicity of mixtures of copper, 9,10-phenanthrenequinone, and phenanthrene to *Daphnia magna*: evidence for a reactive oxygen mechanism. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25:613-622
- Xu W., Guo S., Li G., Li F., Wu B., Gan X. (2015) Combination of the direct electro-Fenton process and bioremediation for the treatment of pyrene-contaminated soil in a slurry reactor. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 9:1096-1107
- Xu Y., Sun G.D., Jin J.H., Liu Y., Luo M., Zhong Z.P., Liu Z.P. (2014) Successful bioremediation of an aged and heavily contaminated soil using a microbial/plant combination strategy. *Journal of Hazardous Materials* 264:430-438
- Yan D.Y.S., Lo I.M.C. (2013) Removal effectiveness and mechanisms of naphthalene and heavy metals from artificially contaminated soil by iron chelate-activated persulfate. *Environmental Pollution* 178:15-22
- Yang L., Jin M., Tong C., Xie S. (2013) Study of dynamic sorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in silty-clay soil. *Journal of Hazardous Materials* 244-245:77-85
- Yang X.-Y. et al. (2010a) Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 695:29-34
- Yang Y., Zhang N., Xue M., Tao S. (2010b) Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils. *Environmental Pollution* 158:2170-2174
- Yao L. et al. (2015) Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by *Trichoderma reesei* FS10-C and Effect of Bioaugmentation on an Aged PAH-Contaminated Soil. *Bioremediation Journal* 19:9-17
- Yap C.L., Gan S., Ng H.K. (2010) Application of vegetable oils in the treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 177:28-41
- Yap C.L., Gan S., Ng H.K. (2011) Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere* 83:1414-1430
- Yap C.L., Gan S., Ng H.K. (2012) Ethyl lactate-Fenton treatment of soil highly contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Chemical Engineering Journal* 200-202:247-256
- Yap C.L., Gan S., Ng H.K. (2015) Feasibility of treating aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soils using ethyl lactate-based Fenton treatment via parametric and kinetic studies. *Environmental Science and Pollution Research* 22:329-342
- Youngblood W.W., Blumer M. (1975) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39:1303-1314
- Yu H. (2002) Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity. *Journal of Environmental Science and Health, Part C: Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews* 20:149-183
- Yu H., Huang G.H., Xiao H., Wang L., Chen W. (2014) Combined effects of DOM and biosurfactant enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil-water systems. *Environmental Science and Pollution Research* 21:10536-10549
- Zafra G., Absalon A.E., Anducho-Reyes M.A., Fernandez F.J., Cortes-Espinosa D.V. (2017) Construction of PAH-degrading mixed microbial consortia by induced selection in soil. *Chemosphere* 172:120-126
- Zeng Y., Andrew Hong P.K., Wavrek D.A. (2000) Integrated chemical-biological treatment of benzo[a]pyrene. *Environmental Science & Technology* 34:854-862
- Zhang J., Lin X., Liu W., Wang Y., Zeng J., Chen H. (2012) Effect of organic wastes on the plant-microbe remediation for removal of aged PAHs in soils. *Journal of Environmental Sciences* 24:1476-1482
- Zhang J., Sequaris J.M., Narres H.D., Vereecken H., Klumpp E. (2010) Effect of organic carbon and mineral surface on the pyrene sorption and distribution in Yangtze River sediments. *Chemosphere* 80:1321-1327

- Zhao D., Liao X., Yan X., Huling S.G., Chai T., Tao H. (2013) Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. *Journal of Hazardous Materials* 254-255:228-235
- Zhao O.Y. et al. (2017) Starch-enhanced degradation of HMW PAHs by *Fusarium* sp. in an aged polluted soil from a coal mining area. *Chemosphere* 174:774-780
- Zhao Q. et al. (2010) Ageing behavior of phenanthrene and pyrene in soils: a study using sodium dodecylbenzenesulfonate extraction. *Journal of Hazardous Materials* 183:881-887
- Zhao S., Huang G., An C., Wei J., Yao Y. (2015) Enhancement of soil retention for phenanthrene in binary cationic gemini and nonionic surfactant mixtures: characterizing two-step adsorption and partition processes through experimental and modeling approaches. *Journal of Hazardous Materials* 286:144-151
- Zhao Z., Selvam A., Wong J.W.-C. (2011) Synergistic effect of thermophilic temperature and biosurfactant produced by *Acinetobacter calcoaceticus* BU03 on the biodegradation of phenanthrene in bioslurry system. *Journal of Hazardous Materials* 190:345-350
- Zhou W., Zhu L. (2008) Influence of surfactant sorption on the removal of phenanthrene from contaminated soils. *Environmental Pollution* 152:99-105

ANNEXES

1. Annexe 1 - Classification et étiquetage harmonisés européen des substances chimiques cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR)

Les deux tableaux ci-dessous reprennent les données concernant le caractère CMR des HAP seuls ou en mélange figurant dans le règlement CLP (CNRS-PRC 2016). En cas d'absence de données, celles de l'INERIS ou du Centre International de la Recherche sur le Cancer (IARC 2012) sont utilisées.

1.1. Légende des tableaux

1.1.1. Mentions de danger

H302 – Nocif en cas d'ingestion.

H315 – Provoque une irritation cutanée.

H317 – Peut provoquer une allergie cutanée.

H319 – Provoque une sévère irritation des yeux.

H335 – Peut irriter les voies respiratoires.

H340 – Peut induire des anomalies génétiques.

H341 – Susceptible d'induire des anomalies génétiques.

H350 – Peut provoquer le cancer.

H351 – Susceptible de provoquer le cancer.

H360 – Peut nuire à la fertilité ou au fœtus.

H410 – Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

H413 – Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques.

1.1.2. Carcinogénicité

C1B – Substances devant être assimilées à des substances cancérigènes pour l'Homme.

C2 – Substances préoccupantes pour l'Homme en raison d'effets cancérigènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation satisfaisante (preuves insuffisantes).

2B (IARC) – L'agent ou le mélange est un cancérigène possible pour l'homme.

3 (IARC) – L'agent ou le mélange est inclassable quant à sa carcinogénicité pour l'homme.

1.1.3. Mutagénicité


























M1B – Substances dont la capacité d'induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales de l'Homme est supposée (test in vivo sur des cellules de mammifères).

M2 – Substances préoccupantes du fait qu'elles pourraient induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales de l'Homme.




1.1.4. Toxicité pour la reproduction

R1B – Substances présumées toxiques pour la reproduction humaine.

1.2. HAP







HAP	Etiquetage		Catégories CMR		
	Pictogrammes, mentions d'avertissement	Codes des mentions de danger	Carcinogénicité	Mutagénicité	Toxicité pour la reproduction
Naph	   Attention	H351 H302 H410	C2	-	ND*
Acy	 Attention	H302 H315 H319 H335	-	Constatée	ND*
Ace	  Attention	H315 H319 H335 H410	3 (IARC)	Constatée	ND*
Fluo	-	H413	-	Constatée	ND*
Phe	  Attention	H302 H315 H319 H335 H410	3 (IARC)	Constatée	ND*
Ant	  Attention	H315 H319 H335 H410	3 (IARC)	Constatée	ND*
Flua	  Attention	H302 H410	3 (IARC)	Constatée	ND*
Pyr	  Attention	H319 H410	3 (IARC)	Constatée	ND*
B[a]A	  Danger	H350 H410	C1B	Constatée	ND*
Chry	  Danger	H350 H341 H410	C1B	M2	Constatée
B[a]P	   Danger	H350 H340 H360 H317 H410	C1B	M1B	R1B
B[b]F	  Danger	H350 H410	C1B	Constatée	ND*
B[k]F	  Danger	H350 H410	C1B	Constatée	ND*

* ND : Non Disponible

HAP	Etiquetage		Catégories CMR		
	Pictogrammes, mentions d'avertissement	Codes des mentions de danger	Carcinogénicité	Mutagénicité	Toxicité pour la reproduction
B[ah]A	 Danger	H350 H410	C1B	Constatée	Présumée
B[ghi]P	 Attention	H410	3 (IARC)	Constatée	ND*
I[cd]P	 Attention	H351	2B (IARC)	Constatée	ND*

* ND : Non Disponible

1.3. Mélange de HAP

HAP (majoritaire dans le mélange)	Etiquetage		Catégories CMR		
	Pictogrammes, mentions d'avertissement	Codes des mentions de danger	Carcinogénicité	Mutagénicité	Toxicité pour la reproduction
Ace (huile après distillation de goudron de houille)	 Danger	H350	C1B	ND*	ND*
Fluo (huile après distillation de goudron de houille)	 Danger	H350	C1B	ND*	ND*
Phe (huile après distillation de goudron de houille)	 Danger	H350	C1B	ND*	ND*
Ant (huile après distillation de goudron de houille)	 Danger	H350	C1B	ND*	ND*
Ant (huile après cristallisation et distillation de goudron de houille)	 Danger	H350 H340	C1B	M1B	ND*
Pyr (huile après distillation de goudron de houille)	 Danger	H350	C1B	ND*	ND*

* ND : Non Disponible

1.4. Références

CNRS-PRC (2016) La liste des substances CMR. <http://www.prc.cnrs.fr/spip.php?rubrique14>. Consulté le 31 Mars 2017

IARC (2012) IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans - Chemical agents and related occupations, volume 100 F, a review of human carcinogens. International Agency for Research on Cancer - World Health Organization, Lyon, France, pp. 628

2. Annexe 2 - Utilisation d'agents solubilisants sur des sols pollués par des HAP

2.1. Résumé des données récoltées dans la bibliographie (contamination réelle)

Référence	Type d'agent solubilisant	Agent solubilisant	Traitement complémentaire	Type de sol (teneur HAP)	Type d'expérience	Taux de solubilisation / dégradation
(Bezza and Nkhalambayausi Chirwa 2016)	Biosurfactant	Produit à partir de la souche CB1 de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Bioremédiation	Site de traitement de bois (3 065 mg kg ⁻¹)	Batch (4 semaines d'incubation)	79% (S.A.S. : 42%)
(Ammami <i>et al.</i> 2015)	Biosurfactant	Rhamnolipides (0,275 g L ⁻¹) Produit à partir de la souche PfA7B de <i>Pseudomonas fluorescens</i> (0,255 g L ⁻¹)	Electroremédiation	Sédiment (4 mg kg ⁻¹)	Batch	25%
	Surfactant	Tween 20 (4,94 g L⁻¹)				48%
(Seo <i>et al.</i> 2015)	Surfactant	Dodécylsulfate de sodium (20 mM)	EK-Fenton	Sol proche de chemins de fer (20 mg kg ⁻¹)	Batch	18%
(Blyth <i>et al.</i> 2015)	Biosurfactant	Produit à partir de feuilles de frêne rouge macérées	Bioremédiation	Usine à gaz (2 525 mg kg ⁻¹)	Batch (12 semaines d'incubation)	79% (S.A.S. : 62%)
(Shi <i>et al.</i> 2015)	Surfactant	Dodécylsulfate de sodium (SDS) (5 g L ⁻¹)	-	Cokerie (1 600 mg kg ⁻¹)	Batch	1%
		Dodécylbenzène-sulfonate de sodium (SDBS) (5 g L ⁻¹)				34%
		Triton X-100 (TX100) (5 g L ⁻¹)				47%
		TX100/SDS (100/1 ; 5 g L⁻¹)				63%

S.A.S. : sans agent solubilisant

Référence	Type d'agent solubilisant	Agent solubilisant	Traitement complémentaire	Type de sol (teneur HAP)	Type d'expérience	Taux de solubilisation / dégradation			
(Chong <i>et al.</i> 2014)	Biosurfactant	Solution aqueuse de rhamnolipides (0,1 g L ⁻¹)	-	Usine à gaz 1 (210 mg kg ⁻¹)	Batch	11% (S.A.S. : 17%)			
		Bouillon de fermentation de rhamnolipides (0,5 g L ⁻¹)				12% (S.A.S. : 17%)			
	Surfactant	Triton X-100 (8 g L⁻¹)				45% (S.A.S. : 17%)			
		Dodécylbenzène-sulfonate de sodium (8 g L⁻¹)				45% (S.A.S. : 17%)			
	Biosurfactant	Solution aqueuse de rhamnolipides (0,1 g L ⁻¹)				-	Usine à gaz 2 (3 495 mg kg ⁻¹)	Batch	1% (S.A.S. : 2%)
		Bouillon de fermentation de rhamnolipides (0,5 g L ⁻¹)							2% (S.A.S. : 2%)
Surfactant	Triton X-100 (8 g L⁻¹)	40% (S.A.S. : 2%)							
	Dodécylbenzène-sulfonate de sodium (8 g L ⁻¹)	35% (S.A.S. : 2%)							
(Hahladakis <i>et al.</i> 2014)	Surfactant	Tween 80 (3% m/m) Poloxamer 407 (3% m/m) Ninidet P40 (5% m/m)	Electroremédiation	Sédiment de surface (1 mg kg ⁻¹)	Batch				21% 43% 48%
(Li <i>et al.</i> 2014)	Surfactant	Triton X-100 (5 g L⁻¹)	-	Cokerie (30 mg kg ⁻¹)	Batch				43%
		Brij 35 (10 g L ⁻¹)				37%			
(Sun <i>et al.</i> 2014)	Cyclodextrine	Méthyl-β-cyclodextrine (1% m/m)	Bioremédiation (nutriments)	Rizière (1,3 mg kg ⁻¹)	Batch (21 semaines d'incubation)	61% (S.A.S. : 44%)			
(Yu <i>et al.</i> 2014)	Cyclodextrine	Carboxyméthyl-β-cyclodextrine / Carboxyméthyl-chitosan (75/5 g L ⁻¹)	-	Usine métallurgique (350 mg kg ⁻¹)	Batch	85% (S.A.S. : 2%)			
		Carboxyméthyl-β-cyclodextrine / Carboxyméthyl-chitosan (4 x 50/5 g L ⁻¹)				98%			
(Sun <i>et al.</i> 2012)	Cyclodextrine	Méthyl-β-cyclodextrine (10% m/m)	Bioremédiation (souche HPD-2 de <i>Paracoccus</i> sp.)	Terres agricoles (10 mg kg ⁻¹)	Batch (16 semaines d'incubation)	48% (S.A.S. : 32%)			

S.A.S. : sans agent solubilisant

Référence	Type d'agent solubilisant	Agent solubilisant	Traitement complémentaire	Type de sol (teneur HAP)	Type d'expérience	Taux de solubilisation / dégradation
(Schultz Birak <i>et al.</i> 2011)	Co-solvant	Méthanol (95% v/v)	-	Usine à gaz (295 mg kg ⁻¹)	Colonne	94%
(Gong <i>et al.</i> 2010)	Huile végétale	Ester méthylique de l'huile de soja	-	Usine à gaz (1 000 mg kg ⁻¹)	Batch	45%
		Agrodiesel				35%
	Huile de soja	17%				
	Co-solvant	Méthanol				28%
Surfactant	Tween 80 (1% m/m) Triton X-100 (1% m/m)					30%
	Cyclodextrine	Hydroxypropyle-β-cyclodextrine (10% m/v)				22%
						2%
(Wu <i>et al.</i> 2010)	Huile végétale	Agrodiesel (1 L kg⁻¹)	-	Usine à gaz (1 000 mg kg ⁻¹)	Batch	80%
	Surfactant	Tween 80 (1% m/m)				35%
	Cyclodextrine	Hydroxypropyle-β-cyclodextrine (1% m/m)				5%
(Scherr <i>et al.</i> 2009)	Huile végétale	Huile de colza (1% m/m)	Bioremédiation (nutriments)	Usine de traitement des traverses de chemin de fer (1 400 mg kg ⁻¹)	Batch (15 semaines d'incubation)	79% (S.A.S. : 73%)
	Huile végétale	Huile de colza (5% m/m)				Usine à gaz (350 mg kg ⁻¹)
(Tran <i>et al.</i> 2009)	Surfactant	Cocamidopropyl hydroxysulfate (0,20% m/m)	Electroremédiation	Sol 1 (4 160 mg kg ⁻¹)	Batch	50%
				Sol 2 (4 570 mg kg ⁻¹)		44%
				Sol 3 (1 760 mg kg ⁻¹)		60%
(Maturi and Reddy 2008)	Surfactant	Tween 80 (3% m/m)	-	Usine à gaz (690 mg kg ⁻¹)	Batch	100% (Phe)
		Igepal CA-720 (3% m/m)				100% (Phe)
	Co-solvant	n-butylamine (20%)				100% (Phe)
		Tétrahydrofurane (20%)				10%
	Cyclodextrine	Hydroxypropyle-β-cyclodextrine (10%)				96% (Phe)
	β-cyclodextrine (1%)	11% (Phe)				

S.A.S. : sans agent solubilisant

Référence	Type d'agent solubilisant	Agent solubilisant	Traitement complémentaire	Type de sol (teneur HAP)	Type d'expérience	Taux de solubilisation / dégradation
(Gong <i>et al.</i> 2006)	Huile végétale	Huile de tournesol (4 L kg ⁻¹)	-	Usine à gaz 1 (4 720 mg kg ⁻¹)	Colonne	90% (S.A.S. : 10%)
	Huile végétale	Huile de tournesol (2 L kg ⁻¹)	-	Usine à gaz 2 (720 mg kg ⁻¹)		80% (S.A.S. : 2%)
(Lundstedt <i>et al.</i> 2006)	Co-solvant	Ethanol (50%)	Fenton	Usine à gaz (1 600 mg kg ⁻¹)	Batch	22% (S.A.S. : 10%)
(Viglianti <i>et al.</i> 2006)	Cyclodextrine	β-cyclodextrine (10% m/v)	-	Usine à gaz (655 mg kg ⁻¹)	Colonne	3%
		Hydroxypropyle-β-cyclodextrine (10% m/v)				27%
		Méthyl-β-cyclodextrine (10% m/v)				37%
(Pannu <i>et al.</i> 2004)	Huile végétale	Huile d'arachide (2 x 5% m/m)	-	Site contaminé par la créosote (1 320 mg kg ⁻¹)	Batch	84%
(Bogan <i>et al.</i> 2003)	Huile végétale	Huile de maïs (5% m/m)	Fenton	Usine à gaz 1 (7 700 mg kg ⁻¹)	Batch	40% (S.A.S. : 1%)
		Huile de palmiste (5% m/m)				40% (S.A.S. : 1%)
	Huile végétale	Huile de maïs (5% m/m) Huile de palmiste (5% m/m)				Usine à gaz 2 (3 100 mg kg ⁻¹)
(Taylor and Jones 2001)	Huile végétale	Agrodiesel (ester méthylique de l'huile de colza)	Bioremédiation (dopage en nutriments)	Goudron de houille de cokerie (160 000 mg kg ⁻¹)	Batch (8 semaines d'incubation)	21% (S.A.S. : 7%)
		Diesel				42% (S.A.S. : 7%)
	Huile végétale	Agrodiesel (ester méthylique de l'huile de colza) Diesel			Terrain (8 semaines d'incubation)	15% (S.A.S. : 0%) 17% (S.A.S. : 0%)

S.A.S. : sans agent solubilisant

2.2. Références

- Ammami M.T., Portet-Koltalo F., Benamar A., Duclairoir-Poc C., Wang H., Le Derf F. (2015) Application of biosurfactants and periodic voltage gradient for enhanced electrokinetic remediation of metals and PAHs in dredged marine sediments. *Chemosphere* 125:1-8
- Bezza F.A., Nkhalambayausi Chirwa E.M. (2016) Biosurfactant-enhanced bioremediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in creosote contaminated soil. *Chemosphere* 144:635-644
- Blyth W., Shahsavari E., Morrison P.D., Ball A.S. (2015) Biosurfactant from red ash trees enhances the bioremediation of PAH contaminated soil at a former gasworks site. *Journal of Environmental Management* 162:30-36

- Bogan B.W., Trbovic V., Paterek J.R. (2003) Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils. *Chemosphere* 50:15-21
- Chong Z.-Y., Liao X.-Y., Yan X.-L., Sun L., Zhao D., Liang T. (2014) Enhanced Desorption of PAHs from Manufactured Gas Plant Soils Using Different Types of Surfactants. *Pedosphere* 24:209-219
- Gong Z., Wang X., Tu Y., Wu J., Sun Y., Li P. (2010) Polycyclic aromatic hydrocarbon removal from contaminated soils using fatty acid methyl esters. *Chemosphere* 79:138-143
- Gong Z., Wilke B.-M., Alef K., Li P., Zhou Q. (2006) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from manufactured gas plant-contaminated soils using sunflower oil: Laboratory column experiments. *Chemosphere* 62:780-787
- Hahladakis J.N., Lekkas N., Smonias A., Gidarakos E. (2014) Sequential application of chelating agents and innovative surfactants for the enhanced electroremediation of real sediments from toxic metals and PAHs. *Chemosphere* 105:44-52
- Li H., Chen J., Jiang L. (2014) Elevated critical micelle concentration in soil–water system and its implication on PAH removal and surfactant selecting. *Environmental Earth Sciences* 71:3991-3998
- Lundstedt S., Persson Y., Oberg L. (2006) Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere* 65:1288-1294
- Maturi K., Reddy K.R. (2008) Extractants for the removal of mixed contaminants from soils. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 17:586-608
- Pannu J.K., Singh A., Ward O.P. (2004) Vegetable oil as a contaminated soil remediation amendment: application of peanut oil for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil. *Process Biochemistry* 39:1211–1216
- Scherr K.E., Hasinger M., Mayer P., Loibner A.P. (2009) Effect of vegetable oil addition on bioaccessibility and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in historically contaminated soils. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84:827-835
- Schultz Birak P., Newman A.P., Richardson S.D., Hauswirth S.C., Pedit J.A., Aitken M.D., Miller C.T. (2011) Cosolvent flushing for the remediation of PAHs from former manufactured gas plants. *Journal of Contaminant Hydrology* 126:72-84
- Seo S.-J., Kim J.-H., Shin J.-W., Park J.-Y. (2015) Treatment of Artificial and Real Co-contaminated Soil by an Enhanced Electrokinetic-Fenton Process with a Soil Flushing Method. *Water, Air, & Soil Pollution* 226
- Shi Z., Chen J., Liu J., Wang N., Sun Z., Wang X. (2015) Anionic-nonionic mixed-surfactant-enhanced remediation of PAH-contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research* 22:12769-12774
- Sun M., Luo Y., Christie P., Jia Z., Li Z., Teng Y. (2012) Methyl- β -cyclodextrin enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and associated microbial activity in contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences* 24:926-933
- Sun M. et al. (2014) Tenax extraction for exploring rate-limiting factors in methyl-beta-cyclodextrin enhanced anaerobic biodegradation of PAHs under denitrifying conditions in a red paddy soil. *Journal of Hazardous Materials* 264:505-513
- Taylor L.T., Jones D.M. (2001) Bioremediation of coal tar PAH in soils using biodiesel *Chemosphere* 44:1131-1136
- Tran L.-H., Drogui P., Mercier G., Blais J.-F. (2009) Coupling extraction–flotation with surfactant and electrochemical degradation for the treatment of PAH contaminated hazardous wastes. *Journal of Hazardous Materials* 170:1218-1226
- Viglianti C., Hanna K., de Brauer C., Germain P. (2006) Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged-contaminated soil using cyclodextrins: Experimental study. *Environmental Pollution* 140:427-435
- Wu J., Gong Z., Zheng L., Yi Y., Jin J., Li X., Li P. (2010) Removal of high concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil by biodiesel. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 4:387-394

Yu H., Huang G.H., Xiao H., Wang L., Chen W. (2014) Combined effects of DOM and biosurfactant enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil-water systems. *Environmental Science and Pollution Research* 21:10536-10549

3. Annexe 3 - Oxydations chimiques de deux goudrons de houille de cokerie ou d'usine à gaz

Afin de déterminer si l'origine du goudron de houille a une influence sur la différence de réactivité observées entre les terres de cokerie et d'usine à gaz, des expériences d'oxydation chimique en batch utilisant du sable de Fontainebleau dopé par deux goudrons de houille – un de la cokerie de Moyeuve-Grande (cf. II.1.2.1) et un de l'usine à gaz de Pontoise (cf. II.1.2.3) – ont été réalisées. Le fait de travailler sur une matrice minérale dopée plutôt que sur un sol contaminé réel permet de s'affranchir des problèmes de disponibilité de la pollution ainsi que d'une éventuelle réactivité de certaines phases minérales.

3.1. Mode opératoire

3.1.1. Préparation des solutions-mères de goudron de houille



Figure 74 : Solution-mère de goudron de houille après extraction manuelle au chloroforme et filtration à chaud

Pour chaque goudron de houille, une solution-mère est préparée par extraction à reflux d'environ 3 g de goudron de houille dans 250 mL de chloroforme pendant 45 min (cf. II.3.3.2.2). L'extrait est ensuite filtré à chaud et sous vide (Figure 74), puis son volume est ajusté à 250 mL avec du chloroforme. La teneur en MOE des solutions-mères obtenues est déterminée en prélevant, séchant et pesant deux fois 5 mL de solution. Les solutions restantes sont stockées à -4 °C jusqu'à utilisation.

3.1.2. Dopage du sable en goudron de houille

Dix grammes de sable, préalablement rincés deux fois à l'ASE avec un mélange DCM/méthanol (50/50 v/v) (cf. II.3.3.2.2), sont introduits dans des flacons Schott de 250 mL. Un volume de solution-mère de goudron de houille correspondant à 30 mg de MOE est ajouté dans chaque flacon pour atteindre un niveau de contamination de 3 g kg⁻¹. Les flacons sont ensuite placés sous hotte jusqu'à évaporation totale du chloroforme (Figure 75).



Figure 75 : Dopage du sable de Fontainebleau avec une solution-mère de goudron de houille

3.1.3. Oxydations chimiques

Six solutions oxydantes différentes ont été testées :

- le permanganate, le persulfate et le peroxyde d'hydrogène sont les trois oxydants utilisés,
- le persulfate a également été activé par le fer^{II} ou le citrate de fer^{II},
- le peroxyde d'hydrogène a quant à lui été catalysé par le fer^{II}.

Ces différents activateurs/catalyseurs ont été choisis suite à des expériences préliminaires ayant montré que :

- l'efficacité de la catalyse du peroxyde d'hydrogène par le citrate de fer^{II} était limitée par la consommation du citrate par le peroxyde d'hydrogène, au contraire du persulfate, plus sélectif,
- la substitution du fer^{II} par de la magnétite conduit à des taux de dégradations des 16 HAP plus faibles.

Tableau 35 : Doses de réactifs utilisés

		Goudron de cokerie (GCK)	Goudron d'usine à gaz (GUG)
Permanganate ^a	Dose d'oxydant (g) ^d	1,100	1,025
Persulfate ^b	Dose d'oxydant (g) ^d	2,487	2,316
	Dose de fer (g) ^e	0,290	0,270
	Dose de citrate (g) ^f	0,270	0,251
Peroxyde d'hydrogène ^c	Dose d'oxydant (mL) ^d	1,015	0,945
	Dose de fer (g) ^e	0,290	0,270

^a : KMnO₄

^b : Na₂S₂O₈

^c : H₂O₂ 35%_m

^d : dose égale à deux fois la DSO_{MOE} du goudron de houille (cf. II.3.1.2)

^e : FeSO₄.7 H₂O ; Oxydant/Fer = 10/1 (mol/mol)

^f : Na₃C₆H₅O₇.2 H₂O ; Fer/Citrate = 1/1 (mol/mol)

Dans un premier temps, de l'eau ultra-pure et éventuellement les solutions de fer ou de citrate de fer préalablement préparées ont été ajoutées dans les flacons contenant le sable dopé par les deux goudrons. Le pH des suspensions a été mesuré puis les oxydants ont été progressivement ajoutés. Les doses appliquées ont été choisies selon la bibliographie et les résultats d'expériences préliminaires (Tableau 35). Le volume total de solution a été fixé à 30 mL (ratio Liquide/Solide = 3/1) afin de ne pas excéder la limite de solubilité du permanganate de potassium dans l'eau à 20 °C (64 g L⁻¹). Les flacons ont été hermétiquement fermés et recouverts de papier aluminium afin d'éviter toute dégradation photochimique. Ils ont ensuite été agités à température ambiante (20 °C) par un agitateur orbital à 150 tr min⁻¹ pendant 4 j. Une nouvelle mesure de pH a été effectuée, puis les flacons ont été congelés à - 20 °C et lyophilisés pendant 24 h. Les échantillons ont finalement été

extraits manuellement puis analysés en GC-MS afin de déterminer leurs teneurs en MOE, HAP et CAP-O.

Des flacons supplémentaires ont également été préparés :

- flacons « témoin », contenant du sable dopé et uniquement extraits et analysés ;
- flacons « témoin lyophilisé », contenant du sable dopé et uniquement lyophilisés, extraits et analysés afin d'estimer la perte maximale de CAP par volatilisation lors de la lyophilisation ;
- flacons « référence », contenant du sable dopé et de l'eau et préparés de la même manière que les flacons contenant des oxydants.

Chaque expérience a été effectuée en duplicat.

3.2. Résultats

3.2.1. pH

En accord avec les résultats précédents (cf. III.4.2.1), l'utilisation de persulfate seul, avec le fer ou le citrate de fer a systématiquement induit une acidification des suspensions de sol (pH final de 3, 2 et 1 respectivement, pour un pH initial de 6). Le peroxyde d'hydrogène et le permanganate n'ont pas eu d'influence sur le pH.

3.2.2. Teneurs en MOE et CAP

Tableau 36 : Teneurs en MOE et CAP des échantillons de sable dopé au goudron de houille après oxydation chimique (moyenne \pm écart-type/2, n=2)

	Goudron de cokerie (GCK)			Goudron d'usine à gaz (GUG)		
	MOE (g kg ⁻¹)	16 HAP US EPA (mg kg ⁻¹)	11 CAP-O (mg kg ⁻¹)	MOE (g kg ⁻¹)	16 HAP US EPA (mg kg ⁻¹)	11 CAP-O (mg kg ⁻¹)
Témoin	2,71 (\pm 0,03)	570	41	2,50 (\pm 0,11)	46	4,8
Témoin lyophilisé	2,16 (\pm 0,02)	388	20	2,15 (\pm 0,02)	22	2,8
Référence	2,10 (\pm 0,06)	408	22	2,70 (\pm 0,06)	26	3,3
Persulfate	1,95 (\pm 0,02)	347	44	2,45 (\pm 0,08)	24	6,2
Persulfate + Fer^{II}	4,27* (\pm 0,02)	406	35	5,99* (\pm 0,83)	23	5,3
Persulfate + Citrate de fer^{II}	6,70* (\pm 0,42)	250	23	13,23* (\pm 0,07)	ND**	ND**
Permanganate	1,94 (\pm 0,06)	365	61	1,47 (\pm 0,03)	24	7,0
Peroxyde d'hydrogène	2,37 (\pm 0,06)	424	24	2,39 (\pm 0,09)	26	3,6
Peroxyde d'hydrogène + Fer^{II}	2,10 (\pm 0,06)	408	23	2,41 (\pm 0,01)	25	3,5

* : valeur donnée à titre indicatif mais non exploitée car trop élevée

** : valeur non disponible à cause d'une interaction entre l'échantillon et les étalons internes utilisés en GC-MS

Des teneurs en MOE jusqu'à cinq fois supérieures à la teneur initiale ont été obtenues dans les échantillons contenant du persulfate activé (Tableau 36). D'autres composés ont donc probablement également été extraits (e.g. citrate, sels minéraux tels que le sulfate de sodium, composés organiques devenus extractibles par le chloroforme), ce qui rend ces valeurs peu comparables et exploitables. De même, une interaction entre les étalons internes utilisés en GC-MS et les échantillons dopés au goudron GUG et traités au persulfate activé par le citrate de fer a

probablement eu lieu lors de l'analyse, ce qui a empêché la quantification des CAP. Les valeurs concernées ont donc été écartées de l'étude.

3.2.2.1. Echantillons dopés en goudron GCK

Avec GCK, les teneurs en MOE et HAP obtenues suivent généralement la même tendance : les oxydations à base de peroxyde d'hydrogène sont peu efficaces, tandis que celles à base de persulfate ou de permanganate conduisent à de meilleurs taux de dégradation (Tableau 36). La meilleure dégradation de CAP est obtenue avec le persulfate activé avec le citrate de fer (56% des HAP et 44% des CAP-O par rapport au témoin ; 39% des HAP et -4% des CAP-O par rapport à la référence). L'oxydation au permanganate induit quant à elle une formation importante de CAP-O (+ 49% par rapport au témoin), ce qui est un argument supplémentaire pour préférer le traitement au persulfate activé par le citrate de fer.

La dégradation observée dans la référence est probablement d'origine biologique vu l'évolution du ratio Ant/(Ant+Phe) : il augmente de 0,24 dans le témoin à 0,27 dans la référence (cf. III.6.1.3.3). Ce même ratio est compris entre 0,15 et 0,19 pour les oxydations à base de persulfate et de permanganate, *i.e.* pour les traitements les plus efficaces. En revanche, il est égal à 0,25 pour les oxydations à base de peroxyde d'hydrogène, ces derniers n'ayant que très peu d'influence sur la contamination organique.

3.2.2.2. Echantillons dopés en goudron GUG

Avec GUG, les CAP sont initialement présents en quantités beaucoup plus faibles qu'attendues (2% de la MOE) (Tableau 36). L'interprétation des résultats est donc délicate car peu de variations sont observables entre les différentes modalités de traitement : l'oxydant est consommé pour les contaminants organiques constituant les 98% restants de la MOE. Si l'on se fonde uniquement sur les teneurs en MOE, la dégradation la plus significative est obtenue avec le permanganate (41% par rapport au témoin ; 46% par rapport à la référence). Les oxydations au peroxyde d'hydrogène sont une nouvelle fois peu efficaces.

Les teneurs en MOE et CAP sont plus faibles dans le témoin lyophilisé que dans la référence. Les chromatogrammes de ces derniers sont similaires et montrent une perte de composés légers (faibles temps de rétention) par rapport au témoin (Figure 76). Le bruit de fond important indique la présence de mélanges complexes non-résolus chromatographiquement (UCM) : seule une petite partie des composés constituant le goudron GUG est donc identifiable par GC-MS, ce qui ne permet pas d'expliquer les différences de teneurs observées. Cependant, une hypothèse serait que le témoin lyophilisé est sec avant même le début de la lyophilisation donc permet d'évaluer la perte maximale de composés légers par volatilisation lors de la lyophilisation. Les échantillons références sont quant à eux humides donc la perte par volatilisation lors de la lyophilisation est moindre, ce qui induirait une perte plus faible de MOE et de CAP.

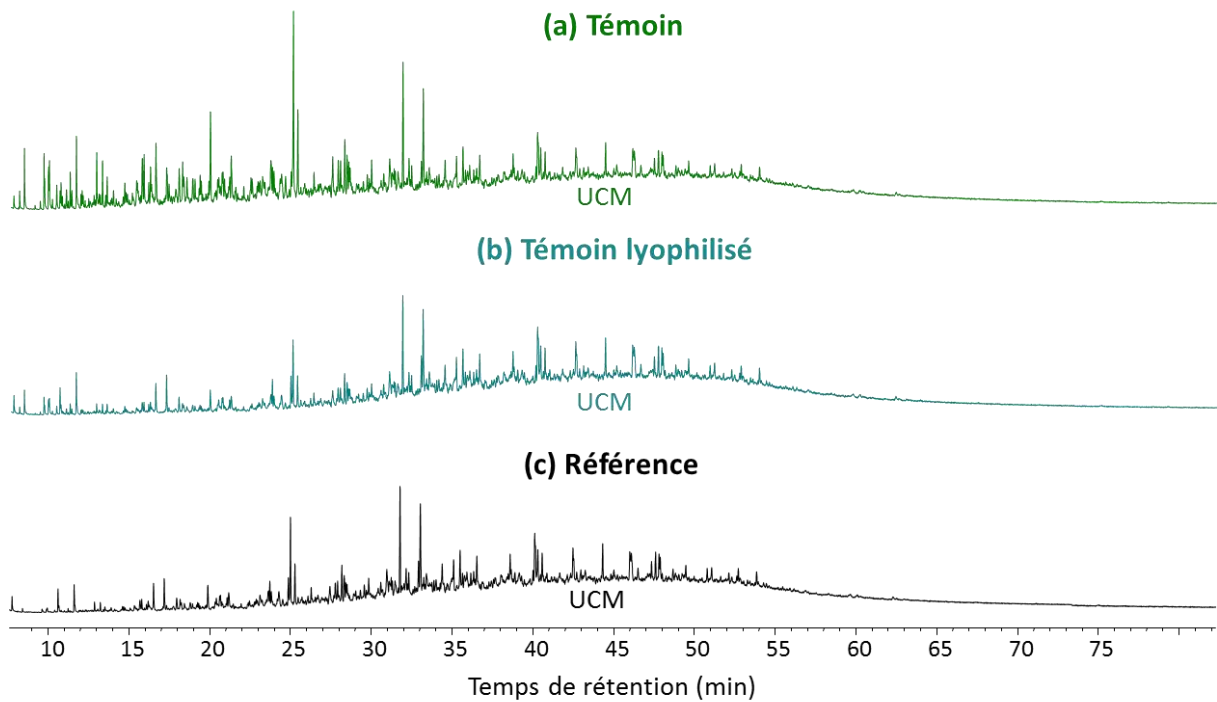


Figure 76 : Chromatogrammes des échantillons de sable dopés au goudron GUG
 (a) témoin, (b) témoin lyophilisé, et (c) référence
 UCM : unresolved complex mixture

3.2.3. Comparaison des expériences avec les goudrons GCK et GUG

La comparaison des résultats obtenus sur les deux goudrons de houille est rendue délicate à cause i) des teneurs en MOE peu exploitables pour les oxydations au persulfate activé, et ii) des faibles teneurs initiales en CAP dans le goudron GUG. Les seules comparaisons possibles se fondent donc sur les teneurs en MOE des témoins, des références et des oxydations à base de permanganate et de peroxyde d'hydrogène.

La dégradation de la MOE dans les témoins lyophilisés et les références est plus importante dans le goudron GCK que dans le goudron GUG (Tableau 37). Le goudron GCK contient donc plus de composés volatiles. De plus, les oxydations à base de peroxyde d'hydrogène sont plus efficaces avec GCK qu'avec GUG. Le peroxyde d'hydrogène, peu persistant, dégrade moins facilement les composés lourds et peu volatiles, ce qui est cohérent avec l'observation précédente.

Au contraire, les oxydations au permanganate se comportent différemment puisque la dégradation la plus importante est cette fois-ci observée avec GUG. Le permanganate semble par conséquent moins sélectif vis-à-vis de la nature des contaminants organiques dégradés.

Tableau 37 : Dégradation de la MOE (par rapport au témoin) de la référence, du témoin lyophilisé et des oxydations à base de permanganate et de peroxyde d'hydrogène

	Goudron de cokerie (GCK)	Goudron d'usine à gaz (GUG)
Témoin lyophilisé	20%	14%
Référence	23%	-8%
Permanganate	28%	41%
Peroxyde d'hydrogène	13%	4%
Peroxyde d'hydrogène + Fe^{II}	23%	4%

Aucune tendance claire concernant la différence de réactivité entre les goudrons de houille de cokerie et d'usine à gaz ne se dégage donc de ces résultats.

3.3. Discussion

3.3.1. Représentativité du goudron de houille d'usine à gaz étudié (GUG) ?

La faible teneur en CAP du goudron GUG (2% de la MOE) soulève des questions sur sa représentativité en tant que goudron de houille d'usine à gaz. Une caractérisation plus poussée des goudrons GCK et GUG a donc été réalisée.

Premièrement, les ratios atomiques Hydrogène/Carbone (H/C) et Oxygène/Carbone (O/C) ont été calculés à partir de l'analyse élémentaire des deux goudrons afin de déterminer leur classe pétrographique selon le diagramme de van Krevelen (Tissot and Welte 1984). Le goudron GCK (H/C = 0,72 et O/C = 0,03) est caractéristique d'un kérogène de type III à un stade de maturité correspondant à un charbon semi-bitumineux (houille). Le goudron GUG (H/C = 1,14 et O/C = 0,11) est quant à lui caractéristique d'un kérogène de type II (domaine lacustre) et ne correspond pas à un charbon (domaine terrestre).

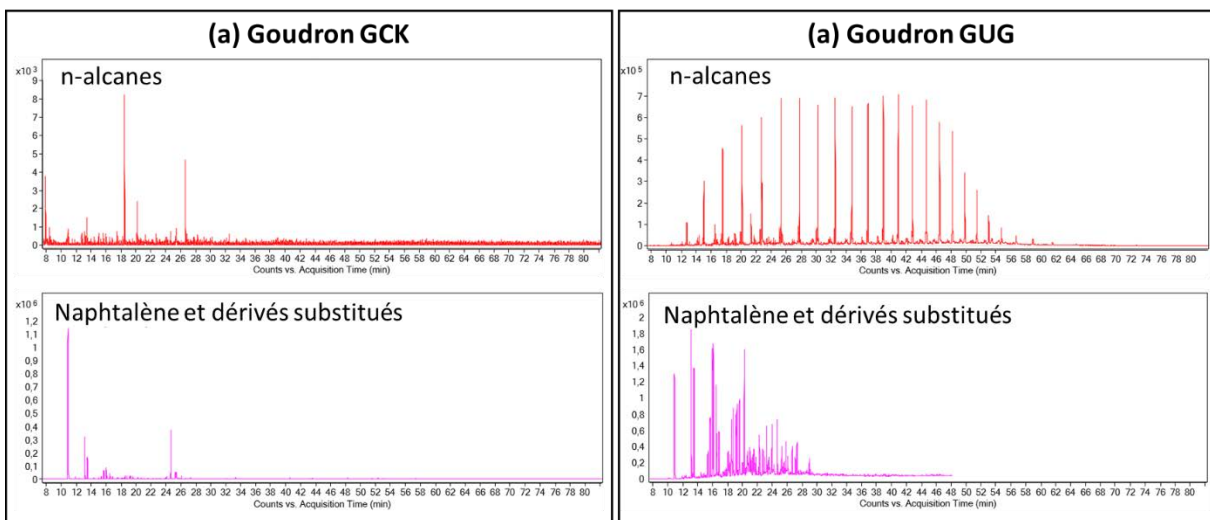


Figure 77 : Chromatogrammes des goudrons (a) GCK et (b) GUG obtenus après isolation des n-alcane ($m/z = 57$ - en haut) et du naphtalène et ses dérivés substitués ($m/z = 128, 142, 156, 170$ et 184 - en bas)

Deuxièmement, les n-alcane ainsi que le naphtalène et ses dérivés substitués présents dans les deux goudrons ont été identifiés par GC-MS (Figure 77). Les chromatogrammes obtenus indiquent que le goudron GCK est pauvre en n-alcane et dérivés du naphtalène (Figure 77.a), au contraire du goudron GUG (Figure 77.b).

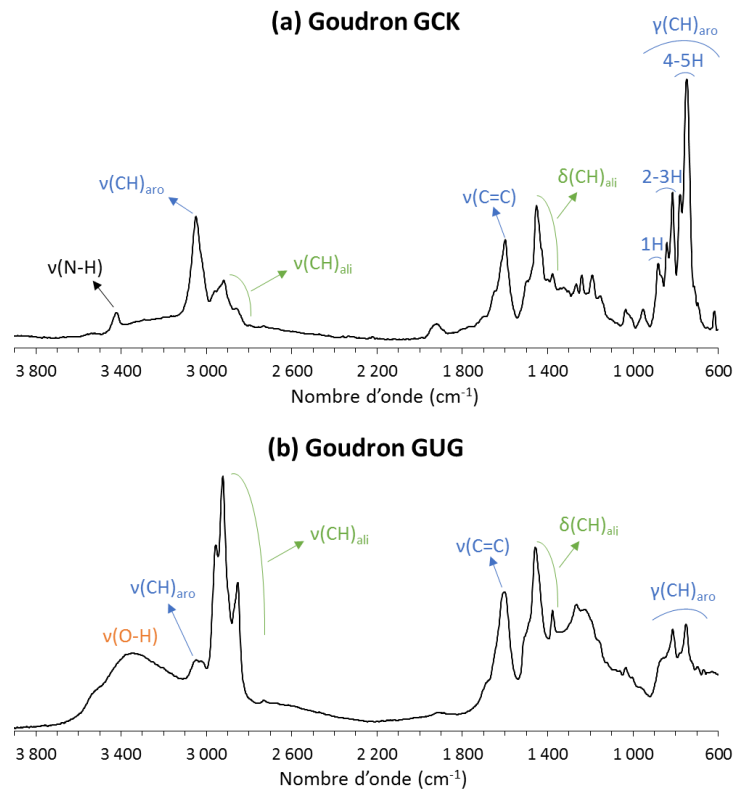


Figure 78 : Spectres infrarouges des goudrons de houille (a) de cokerie (GCK) et (b) d'usine à gaz (GUG) Enfin, le spectre IR du goudron GCK indique la présence majoritaire de composés aromatiques au vu de l'intensité des bandes d'élongation $\nu(\text{CH})_{\text{aro}}$ à 3100 – 3000 cm^{-1} et $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1650 cm^{-1} , ainsi que des bandes de déformations $\gamma(\text{CH})_{\text{aro}}$ dans la région 875 – 600 cm^{-1} (Figure 78.a). En revanche, le spectre IR du goudron GUG indique la présence majoritaire de composés aliphatiques au vu de l'intensité des bandes d'élongation $\nu(\text{CH})_{\text{ali}}$ dans la région 2960 – 2880 cm^{-1} ainsi que des bandes de déformation $\delta(\text{CH})_{\text{ali}}$ dans la région 1600 – 1450 cm^{-1} (Figure 78.b).

Par conséquent, les observations précédentes confirment que le goudron GCK est bien représentatif d'un goudron issu de la transformation du charbon (signature pyrolyse), au contraire du goudron GUG (signature pétrole).

3.3.2. Augmentation des teneurs en MOE des échantillons traités au persulfate activé

L'augmentation conséquente des teneurs en MOE des échantillons traités au persulfate activé empêche une partie de l'interprétation des résultats de cette série d'expériences. D'autres composés issus de l'ajout de ces solutions oxydantes ont donc probablement été extraits en plus des contaminants organiques. Afin de vérifier cette hypothèse, des expériences complémentaires ont été réalisées. Elles consistent à mettre en contact du sable de Fontainebleau non dopé avec le persulfate activé afin de déterminer la MOE formée uniquement à cause de ce type de solution oxydante.

Le protocole expérimental reprend le précédent : 10 g de sable non dopé sont mis en contact avec 30 mL d'eau ultra-pure contenant i) du persulfate et du fer, ou ii) du persulfate et du citrate de fer. Les quantités ajoutées correspondent aux doses précédemment utilisées avec le goudron GCK car elles sont légèrement plus élevées que celles utilisées avec le goudron GUG (Tableau 35).

Les teneurs en MOE obtenues sont égales à 1,9 g kg^{-1} pour le persulfate activé par le fer et 5,1 g kg^{-1} pour le persulfate activé par le citrate de fer. Ces deux valeurs sont cohérentes entre elles du fait de la présence supplémentaire de citrate de sodium, d'autant plus que ce dernier est un composé

organique donc extractible au chloroforme. Des teneurs en MOE corrigées sont obtenues en soustrayant les deux valeurs précédentes aux teneurs en MOE déterminées lors de la première série d'expériences (Tableau 38).

Tableau 38 : Correction des teneurs en MOE par soustraction de la contribution du persulfate, du fer et du citrate

	Goudron de cokerie (GCK)		Goudron d'usine à gaz (GUG)	
	MOE (g kg ⁻¹)	MOE corrigée (g kg ⁻¹)	MOE (g kg ⁻¹)	MOE corrigée (g kg ⁻¹)
Témoin	2,71	-	2,50	-
Persulfate	1,95	-	2,45	-
Persulfate + Fer^{II}	4,27	2,37	5,99	4,09
Persulfate + Citrate de fer^{II}	6,70	2,15	13,23	8,13

Avec GCK, cette correction permet d'obtenir des valeurs plus cohérentes. Elles sont toutefois probablement encore un peu trop élevées si l'on compare par exemple la teneur en MOE obtenue avec le persulfate (1,95 g kg⁻¹) avec celle obtenue avec le persulfate activé par le citrate de fer (2,15 g kg⁻¹) : ce dernier étant le traitement le plus efficace sur les CAP et le comportement de la MOE et des CAP étant similaire, sa valeur corrigée aurait dû être plus faible que celle du persulfate.

Avec GUG, les valeurs corrigées restent jusqu'à trois fois plus élevées que la teneur en MOE du témoin.

La contribution du persulfate activé n'explique donc que partiellement les augmentations de teneur en MOE observées. D'autres phénomènes interviennent probablement, surtout avec le goudron GUG.

3.4. Conclusions

L'objectif de cette série d'expériences était d'évaluer si l'origine du goudron de houille contaminant les sols étudiés – cokerie ou usine à gaz – avait un impact sur la réactivité de ces derniers à l'oxydation chimique. A notre connaissance, aucune étude de ce type n'avait été auparavant effectuée.

Les résultats obtenus ont révélé des différences notables entre les deux goudrons. Cependant, des incertitudes subsistent sur l'interprétation qu'il faut en faire au vu i) de la faible représentativité du goudron d'usine à gaz étudié, et ii) de problèmes analytiques rencontrés lorsque le persulfate était activé par le fer ou le citrate de fer.

Ces expériences sont donc à approfondir, en utilisant notamment un goudron de houille d'usine à gaz plus représentatif ainsi qu'une autre méthode d'activation du persulfate.

3.5. Références

Tissot B.P., Welte D.H. (1984) Petroleum formation and occurrence, second revised and enlarged edition. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo, pp. 720

4. Annexe 4 - Caractérisation des terres CK et UG chauffées (laboratoire)

4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

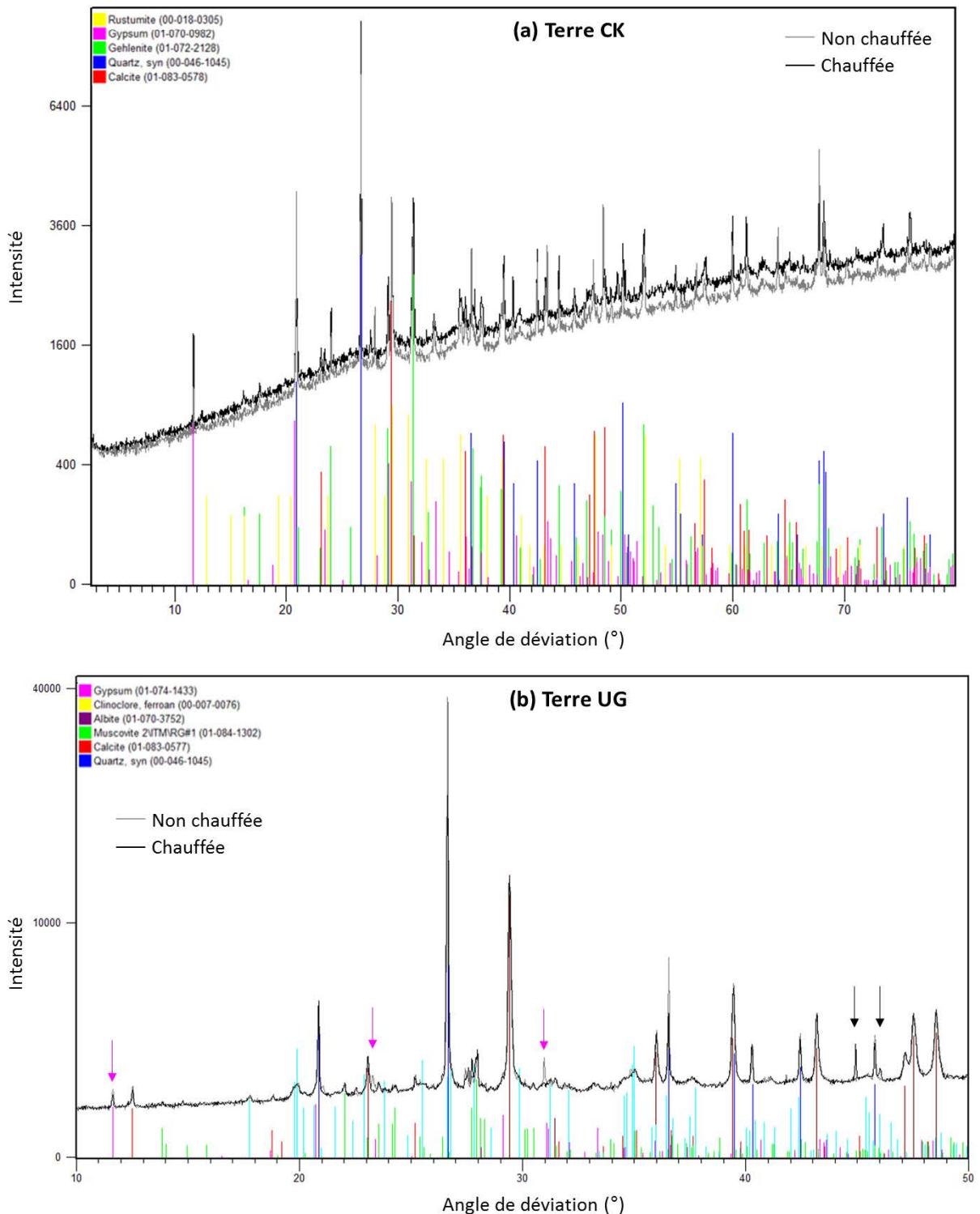


Figure 79 : Diffractogrammes des terres (a) CK et (b) UG chauffées ou non. Les flèches roses montrent la diminution de l'intensité des pics du gypse et les flèches noires l'apparition de pics non indexés suite au chauffage de la terre.

4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

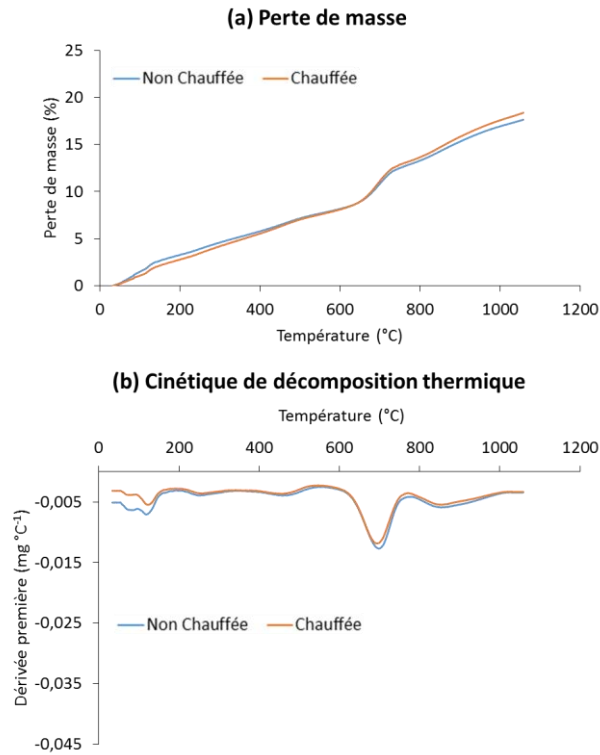


Figure 80 : (a) Perte de masse et (b) cinétique de décomposition thermique de la terre CK brute (non chauffée) ou chauffée.

La cinétique est évaluée à partir de la dérivée première de la masse en fonction de la température.

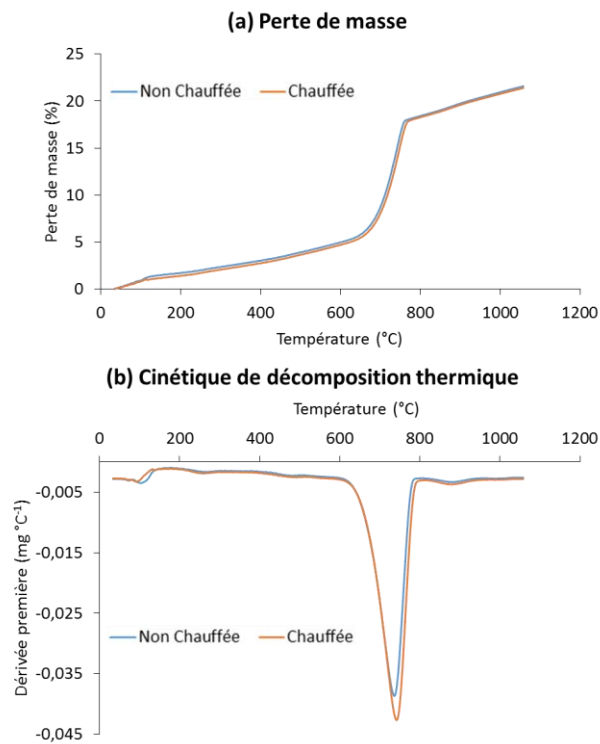


Figure 81 : (a) Perte de masse et (b) cinétique de décomposition thermique de la terre UG brute (non chauffée) ou chauffée.

La cinétique est évaluée à partir de la dérivée première de la masse en fonction de la température.

4.3. Spectroscopie Infrarouge (IR)

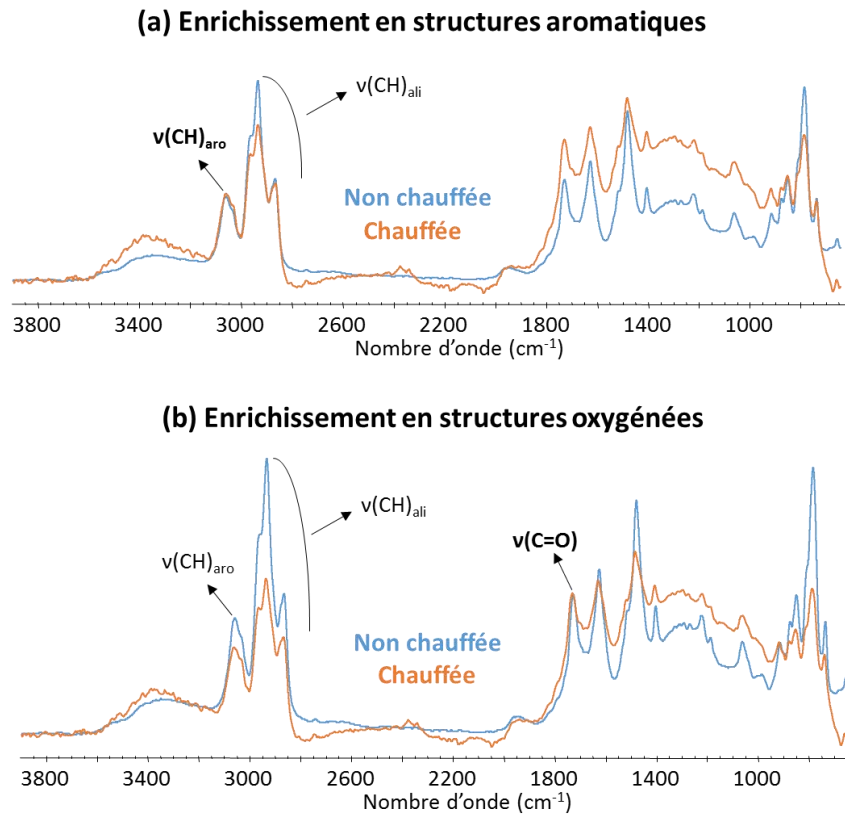


Figure 82 : Superposition des spectres infrarouges des extraits organiques de la terre CK chauffée ou non. Enrichissement en structures (a) aromatiques et (b) oxygénées de la terre chauffée.

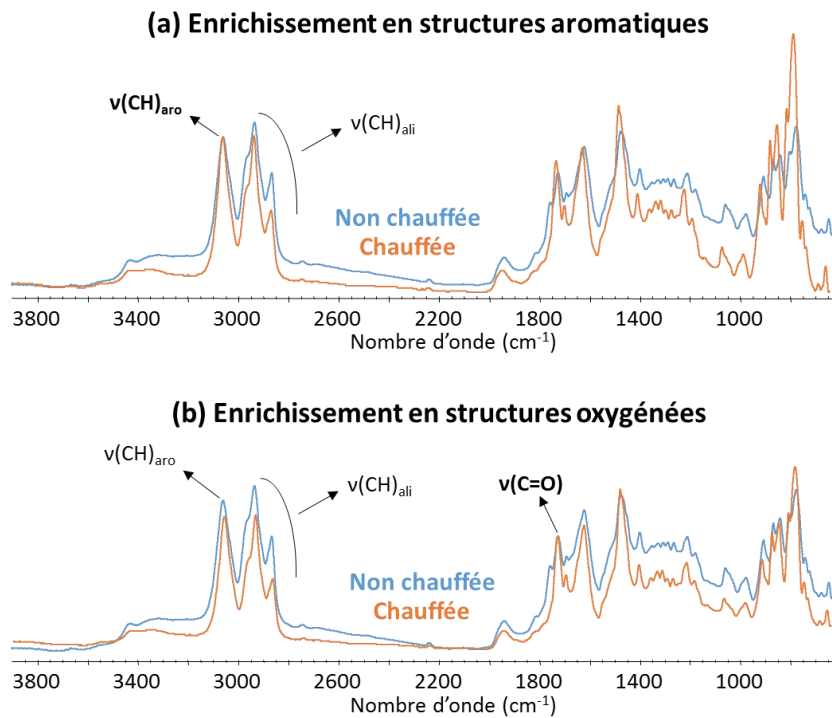


Figure 83 : Superposition des spectres infrarouges des extraits organiques de la terre UG chauffée ou non. Enrichissement en structures (a) aromatiques et (b) oxygénées de la terre chauffée.

5. Annexe 5 - Analyse de sensibilité de la correction 1

L'analyse de sensibilité de la correction 1 (cf. IV.5.1.2.1) a été effectuée à l'aide de plans d'expériences de type Box-Behnken (cf. II.3.2) afin de déterminer l'influence de certains paramètres sur la valeur des facteurs de dilution. Cette annexe décrit les paramètres pris en compte et les principaux résultats obtenus.

5.1. Paramètres pris en compte dans les plans d'expériences

La sensibilité des facteurs de dilution 1 a été évaluée à partir de la masse de sous-produits formés lors des traitements oxydants (équation (40) pour les parcelles M et MP et équation (41) pour les parcelles S et SC) :

$$m_{sp}^{M/MP} = 3,83 \cdot 10^{-3} \times V_{ox} [142 \times f_{pl} \times f_{CK} + f_{conso}(1 - f_{pl})(87 + 23f_{sp})] \quad (40)$$

$$m_{sp}^{S/SC} = 5,33 \cdot 10^{-1} \times V_{ox} [f_{pl} \times f_{CK} + f_{conso}(1 - f_{pl}) \times f_{sp}] \quad (41)$$

Avec :

- $m_{sp}^{M/MP}$: masse de sous-produits formés lors du traitement des parcelles lysimétriques M et MP [kg] ;
- $m_{sp}^{S/SC}$: masse de sous-produits formés lors du traitement des parcelles lysimétriques S et SC [kg] ;
- V_{ox} : volume d'oxydant injecté [L] ;
- f_{pl} : fraction massique d'oxydant retenu dans les parcelles lysimétriques après injection [-] ;
- f_{CK} : fraction massique d'oxydant retenu dans la terre CK après injection [-] ;
- f_{conso} : fraction massique d'oxydant consommé après injection [-] ;
- f_{sp} : fraction massique de sous-produit solide mais pouvant se retrouver à l'état liquide ou solide retenu dans la terre CK après injection [-].

Cinq facteurs ont été étudiés : V_{ox} , f_{conso} , f_{pl} , f_{CK} et f_{sp} . V_{ox} varie de 500 à 600 L pour les parcelles M et MP et de 500 à 10000 L pour les parcelles S et SC. Les quatre autres facteurs sont des fractions massiques donc ils varient de 0 à 1.

5.2. Résultats des plans d'expériences

Les modèles d'ordre 2 déterminés par les deux plans d'expériences – le 1^{er} pour les parcelles M et MP, le 2^{ème} pour les parcelles S et SC – sont significatifs. Leurs coefficients de détermination (R^2 , R^2 ajusté et R^2 prévu) sont proches de 1 et proches les uns des autres (Figure 84). Leur écart-type est faible, surtout avec les parcelles M et MP. Ces modèles prédisent donc de manière satisfaisante l'influence des cinq facteurs étudiés sur la masse de sous-produits formés.

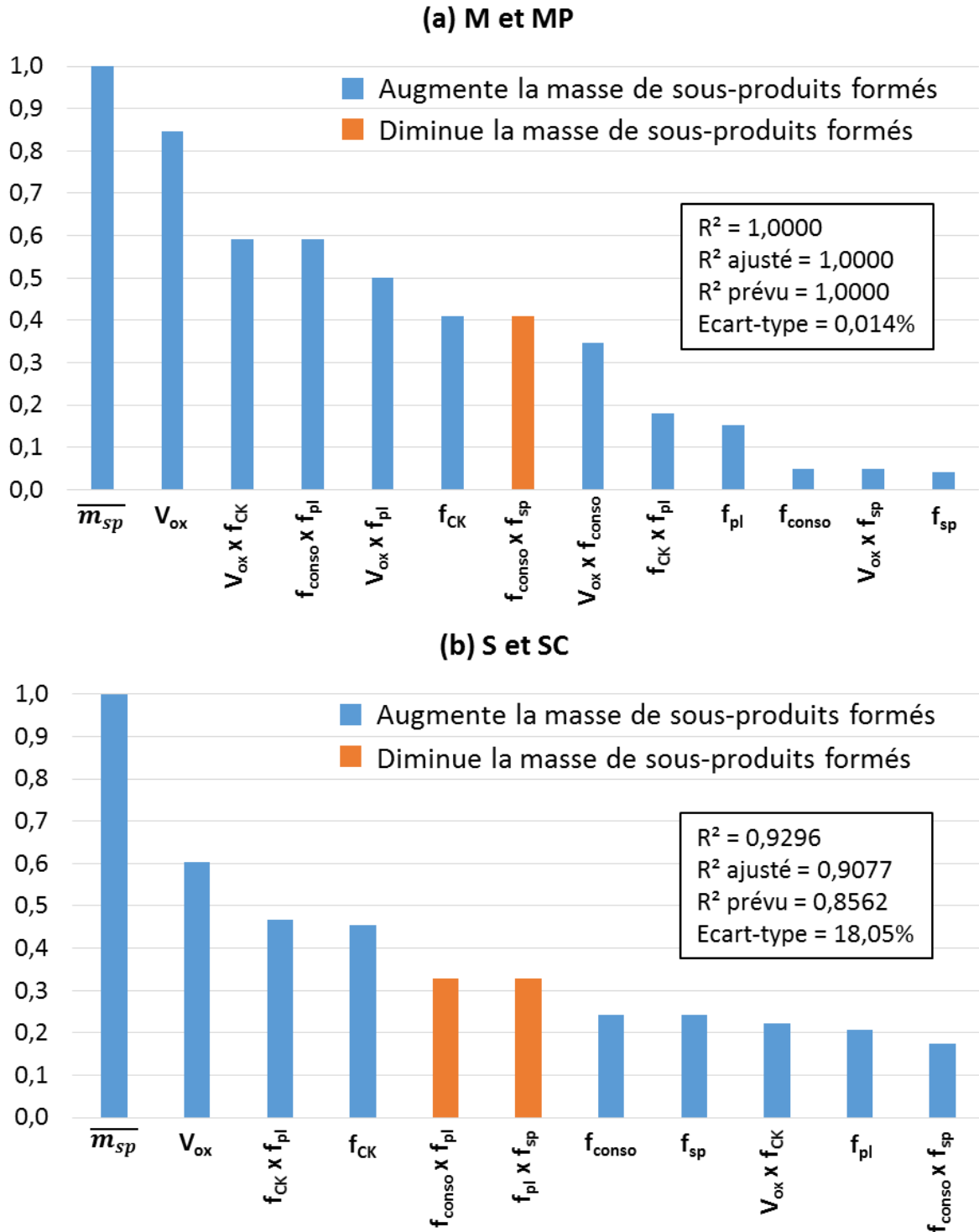


Figure 84 : Influence des paramètres utilisés pour le calcul des facteurs de dilution 1 sur la masse de sous-produits formés dans les parcelles lysimétriques (a) M et MP et (b) S et SC.

$\overline{m_{sp}}$ est la masse moyenne de sous-produits formés.

6. Annexe 6 - Caractérisation de la terre CK suite au traitement des parcelles lysimétriques

6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

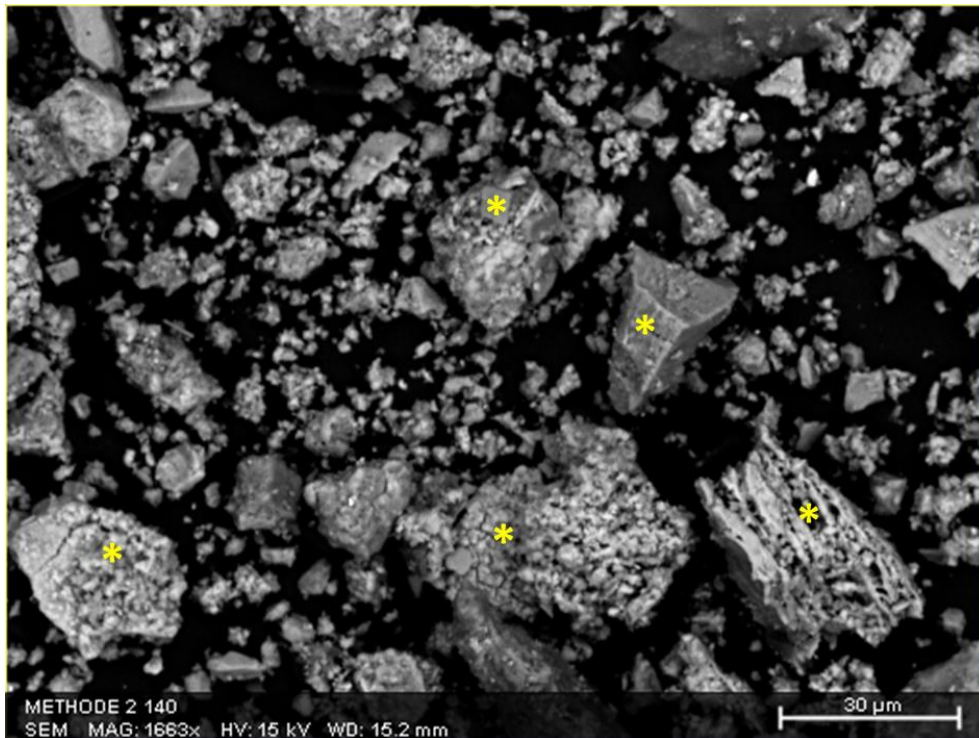


Figure 85 : Photo (MEB) de la terre CK après traitement des parcelles lysimétriques M et MP (permanganate).

* : composé riche en oxygène, manganèse et sodium.

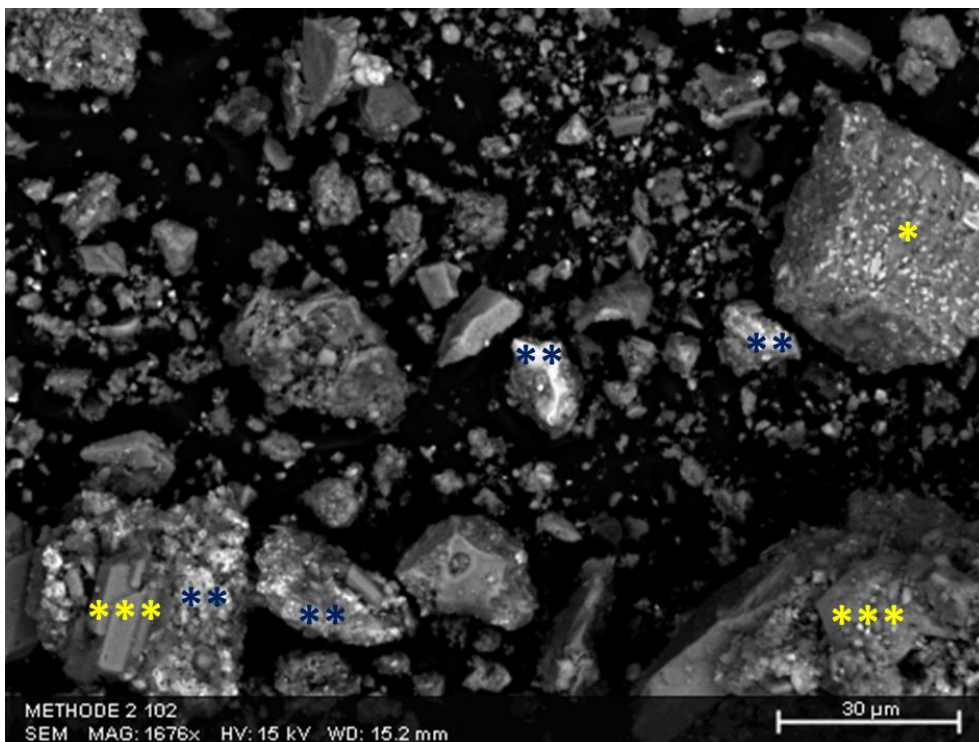


Figure 86 : Photo (MEB) de la terre CK après traitement des parcelles lysimétriques S.

* : silicate ; ** : oxyde de fer ; *** : composé riche en oxygène et en soufre.

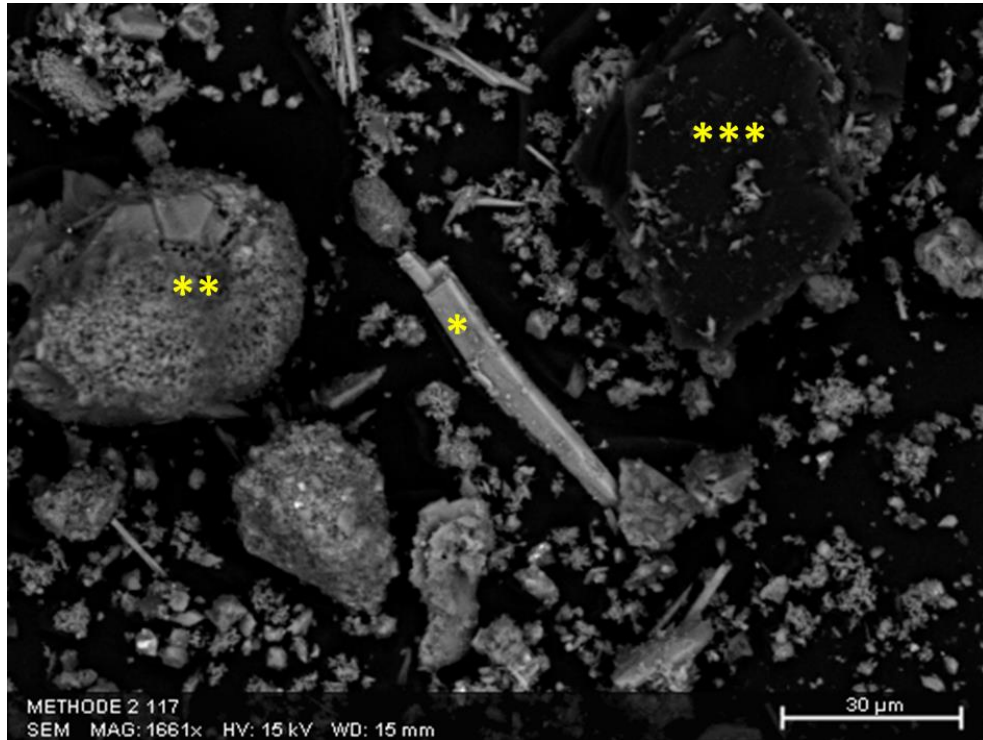


Figure 87 : Photo (MEB) de la terre CK après traitement des parcelles lysimétriques SC.

* : composé riche en oxygène, soufre, sodium et fer ; ** : composé riche en oxygène, soufre et sodium ;
 *** : composé carboné.

6.2. Diffraction des rayons X (DRX)

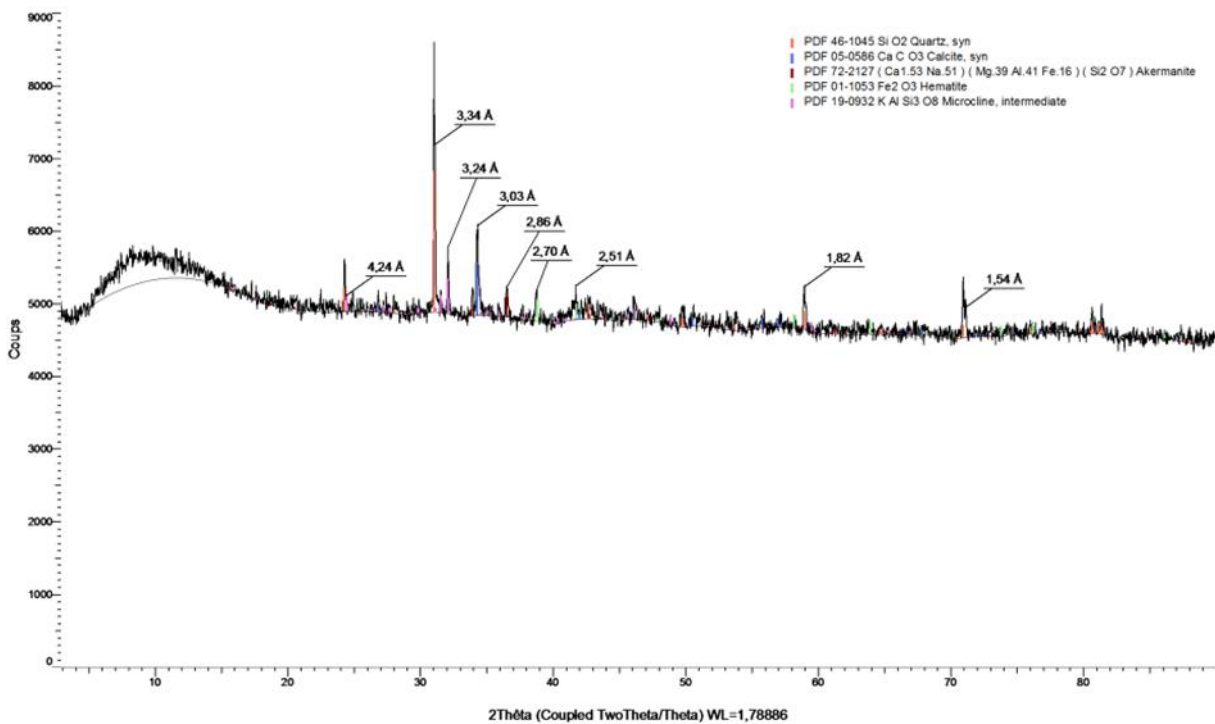


Figure 88 : Diffractogramme de la terre CK après traitement des parcelles lysimétriques M et MP (permanganate)

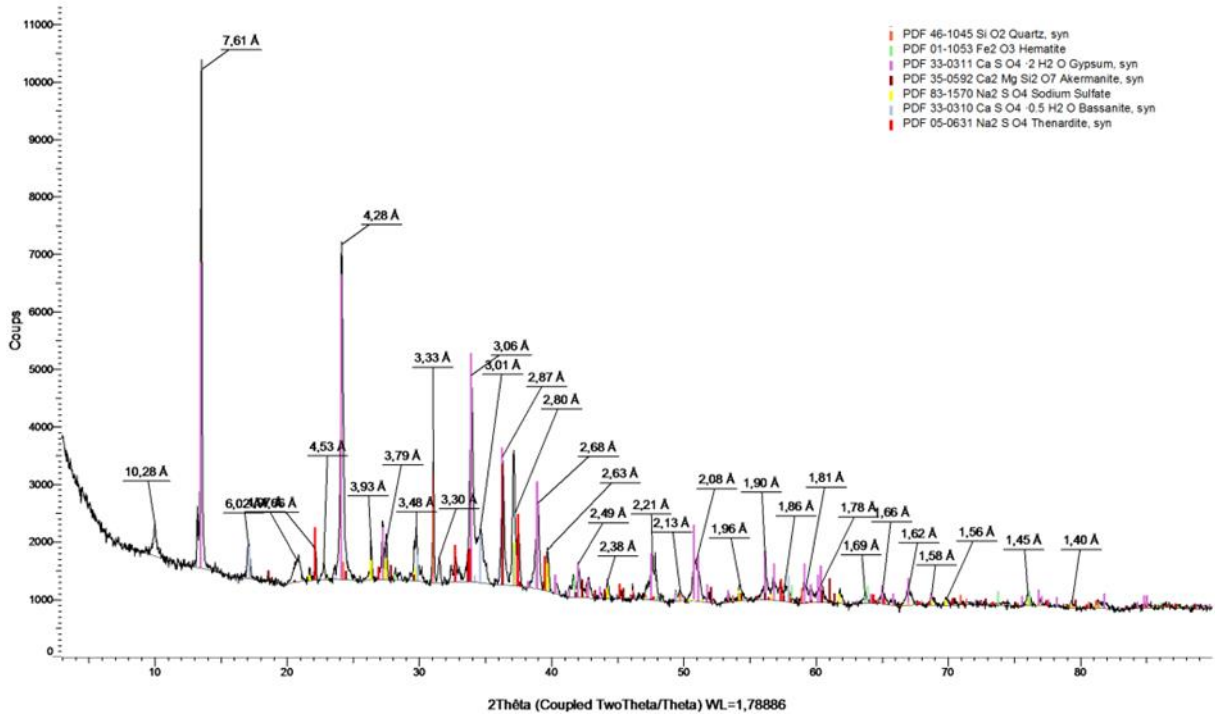


Figure 89 : Diffractogramme de la terre CK après traitement des parcelles lysimétriques S et SC (persulfate)

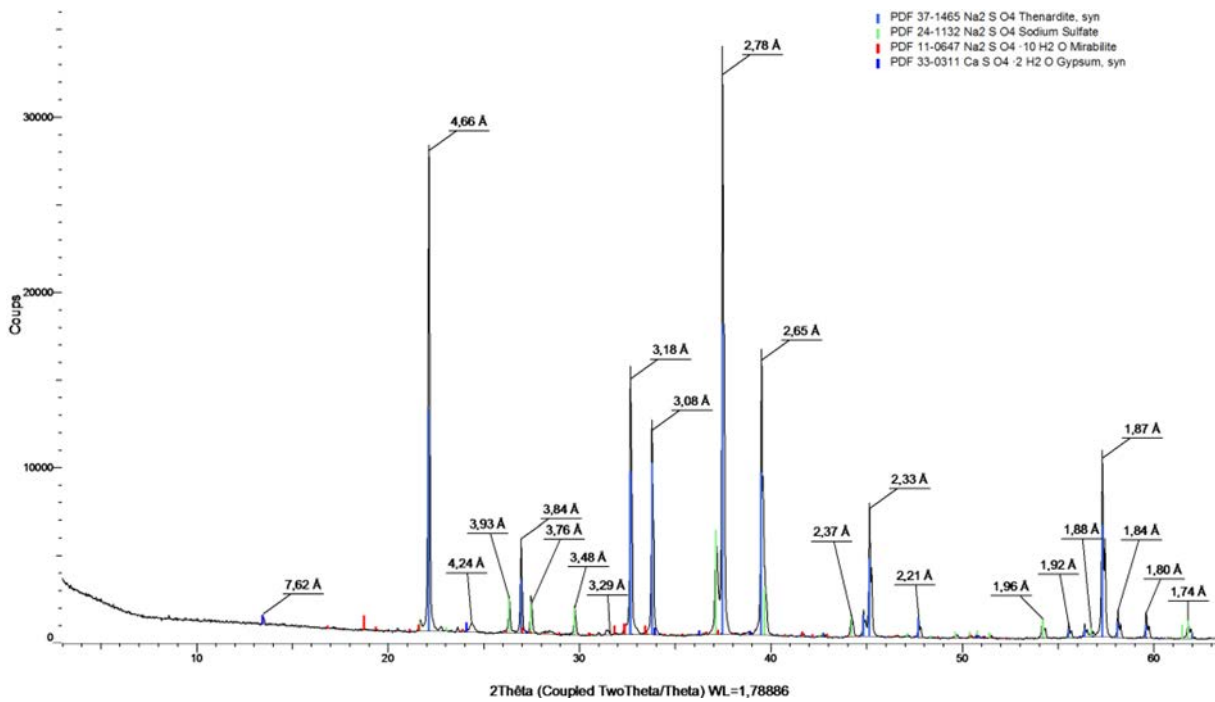


Figure 90 : Diffractogramme du sous-produit formé lors du traitement des parcelles lysimétriques S et SC (persulfate)

RESUME - Oxydation chimique *in situ* de la zone non saturée de sols contaminés par du goudron de houille : du laboratoire au terrain

A l'heure actuelle, il existe en France plusieurs centaines de friches industrielles polluées par du goudron de houille, un mélange complexe et récalcitrant de composés organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Lorsque la zone non saturée des sols est fortement contaminée, elle est usuellement excavée et remblayée. Cette thèse porte sur un traitement alternatif qui permette une valorisation potentielle des sols directement sur site : l'oxydation chimique *in situ*. Cette technique a déjà montré des résultats encourageants au laboratoire mais n'a que très peu été testée en grandeurs réelles. Les recherches ont donc été menées autour de trois échelles – recherches bibliographiques, laboratoire et pilote (parcelles lysimétriques) – afin de répondre à la problématique principale : existe-t-il un traitement oxydant répondant à des critères techniques, économiques et environnementaux acceptables pour être appliquée à l'échelle de la friche industrielle ? La phase laboratoire a montré que l'ajout d'un soutien thermique modéré avant ou pendant oxydation augmentait significativement l'efficacité du traitement, i) par augmentation de la disponibilité de la pollution dans le cas du permanganate, ou ii) par activation de l'oxydant dans le cas du persulfate. A l'échelle du pilote, une mise en contact homogène entre l'oxydant et la pollution n'a été possible que par noyage partiel de la terre avec des solutions oxydantes. Ces dernières ont été utilisées concentrées afin de limiter les volumes à injecter. L'activation thermique du persulfate s'est révélée délicate à mettre en œuvre, au contraire de l'augmentation de la disponibilité de la pollution par préchauffage de la terre avant oxydation au permanganate. En effet, dans le premier cas le chauffage de solutions concentrées de persulfate a mené à une décomposition parasite de l'oxydant, alors que dans le second cas l'utilisation de solutions concentrées de permanganate a mené à une dégradation des polluants encore plus élevée qu'au laboratoire.

Mots clefs : reconversion des friches industrielles, HAP, CAP-O, permanganate, persulfate, changement d'échelle

ABSTRACT - *In situ* chemical oxidation of the unsaturated zone of soils contaminated with coal tar: from the laboratory to the field

In France, hundreds of brownfields are currently polluted with coal tar, a complex and recalcitrant mixture of organic compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons. When the unsaturated zone of soils is highly contaminated, it is commonly excavated and backfilled. This work deals with an alternative treatment, *in situ* chemical oxidation, that allows a potential reuse of soils directly on site. This technique has already provided encouraging results at the lab scale but has rarely been tested in the field. Research was made around three scales – bibliography, laboratory and pilot (lysimetric plots) – in order to respond to the main problem: is there an oxidative treatment able to meet technical, economic and environmental criteria quite acceptable to be applied at brownfield level? The laboratory research phase showed that the addition of a moderate thermal support prior or during oxidation significantly increased treatment effectiveness, by i) an increase in pollutant availability in the case of permanganate, or ii) an activation of the oxidant in the case of persulfate. At the pilot scale, a homogeneous contact between the oxidant and the pollutants was possible only by a partial flooding of the soil with the oxidizing solution. The latter was used at high concentration in order to limit the injected volumes. The thermal activation of persulfate turned out to be difficult to implement, unlike the increase in pollutant availability by soil preheating before permanganate oxidation. Indeed, in the first case heating concentrated solutions of persulfate led to a parasite decomposition of the oxidant, whereas in the second case the use of concentrated solutions of permanganate led to an even higher degradation than in the laboratory.

Keywords: brownfield redevelopment, PAH, O-PAC, permanganate, persulfate, change of scale