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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE DOCTORALE RP2E
Laboratoire **R**éactions et **G**énie des **P**rocédés
LAboratoire **E**nvironnement **G**éomécanique et **O**uvrages

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Mention : Génie des Procédés et des Produits

Par

Julien LEMAIRE

Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Soutenue publiquement le 4 novembre 2011 devant le jury composé de :

Rapporteurs	Maria Aurora FERNANDEZ (Professeur, INSA Toulouse) Pierre LE CLOIREC (Professeur, ENSCR, Rennes)
Examinateurs	Christophe CHENE (Industriel, Soléo Services, Pusignan) Jean-Louis MOREL (Professeur, INPL-ENSAIA, LSE, Nancy)
Directeurs de thèse	Marie-Odile SIMONNOT (Professeur, INPL-EEIGM, LRGP, Nancy) Michel BUÈS (Professeur, INPL-ENSG, LAEGO, Nancy)
Invités	Khalil HANNA (Professeur, ENSCR, Rennes) Pierre FAURE (Chargé de Recherches, G2R, Nancy)

Remerciements

Ces trois années ont été tellement riches en rencontres sur le plan professionnel, personnel et amical que je ne sais pas par où commencer. Comme je redoute d'oublier quelqu'un, je tiens avant tout à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail ainsi que toutes celles avec qui j'ai partagé d'agréables moments ces trois dernières années.

Tout d'abord, j'aimerais remercier chaleureusement mes directeurs de thèse, Marie-Odile Simonnot et Michel Buès pour leur grande attention et la qualité de leur encadrement. Cela a été fondamental pour la réussite de ce travail. Merci pour vos conseils, vos recadrages, votre écoute et votre investissement. J'aimerais également remercier profondément Marie-Odile Simonnot pour sa patience et sa grande compréhension.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. La discussion lors de la soutenance fut très enrichissante et j'en ai tiré beaucoup d'enseignement. Je tiens à remercier en particulier Jean-Louis Morel, coordinateur du projet OXYSOL, de m'avoir donné envie de faire cette thèse et de m'avoir accueilli dans son laboratoire (Laboratoire Sols et Environnement) quand j'en avais besoin. Je remercie les rapporteurs, Maria Aurora Fernandez et Pierre Le Cloirec ainsi que Christophe Chêne pour leurs précieux commentaires. Je remercie également Khalil Hanna d'avoir participé à l'encadrement de ma thèse ainsi que Pierre Faure pour sa forte participation et son accueil dans le laboratoire Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques.

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont été effectués au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, devenu en 2010, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, ainsi qu'au Laboratoire Environnement, Géomécanique et Ouvrages. Je tiens donc à remercier leur directeur respectif, Michel Sardin, Gabriel Wild et Farimah Masrouri ainsi que tous leurs personnels administratifs, techniques et scientifiques. Je remercie en particulier Claudine Pasquier, Josiane Moras, Annie Frey, Corinne Decruz, Muriel Haudot, Nelly Lozinguez, sans oublier Véronique Stolf pour sa gentillesse et sa réactivité.

J’adresse également mes sincères remerciements à Steve Pontvianne qui a su résoudre les problèmes techniques rencontrés et qui a grandement contribué aux analyses effectuées, ainsi qu’à Gérard Paternotte. Je tiens aussi à remercier Gérard Verdier et Bruno Delfolie du service informatique ainsi que Pascal Beaurain et Christian Blanchard de l’atelier mécanique du LRGP qui ont confectionné mes colonnes de laboratoire en inox.

Je remercie tous les acteurs du projet OXYSOL, du BRGM : Alain Saada, Jean-Christophe Gourry, Stefan Colombano et Pauline Spolaore, de Solvay : Jean-Marie Blondel et Roger Jacquet, de l’entreprise TVD devenue VALTERRA Décontamination Réhabilitation : Jean-Christophe Renat, Sophie Guimont et d’Arcelor Real Estate France : Patrick Charbonnier ainsi que du GISFI (Groupement d’Intérêts Scientifiques sur les Friches Industrielles) : sa directrice Noële Raoult et ses techniciens Lucas Charrois, Cindy Messana et Rémi Baldo, Geoffroy Séré du Laboratoire Sols et Environnement, Pierre Faure du laboratoire Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques, Khalil Hanna et Christian Ruby du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l’Environnement, Paule Vasseur et Jean-François Masfaraud du Laboratoire Interactions, Ecotoxicologie, Biodiversité, Ecosystèmes.

Toujours au sein du GISFI, je remercie chaleureusement Corinne Leyval, directrice du Laboratoire des Interactions Microorganismes-Minéraux-Matière Organique dans les Sols, qui m’a accueilli dans son laboratoire, ainsi que toutes les personnes rencontrées, Aurélie Cébron, Thierry Béguiristain, Christine Friry, Hervé Marmier, Cécile Caupert, Norbert Ondo Zue Abaga et Jessica Poirel. Je tiens à remercier David Billet pour le soutien analytique et plus particulièrement Fabien Laurent qui a commencé sa thèse en même temps que moi et avec qui j’ai travaillé en forte interaction. Je me souviendrai toujours de ces longues séries d’expériences effectuées ensemble ainsi que de la campagne d’expériences réalisée à l’échelle du terrain sur le site d’Homécourt. Merci pour ton aide précieuse, tes idées et ta bonne humeur. De même, je tiens à remercier vivement Jean-Louis Morel, directeur du Laboratoire Sols et Environnement et tous les personnels administratifs, techniques et scientifiques qui m’ont souvent rendu service, Isabelle Slota, Stéphanie Ouvrard, Adeline Bouchard, Sylvia L'Huillier ou bien que j’ai eu le plaisir de rencontrer, Benjamin Pey, David Coinchelin, Marie-France Monserie, Frédéric Rees, Lucie Lovy, Hermine Huot, Pierre Léglize, Séverine Bonenberger, Catherine Sirguey et Christophe Schwartz.

Je remercie les personnes en stage ou post-doc avec qui j'ai eu le plaisir de travailler : Allison Baillet, Hanna Stokes, Emilie Krouri, Elena Nuñez Domingo, Paola Jimenez Melgar et en particulier Veronica Mora pour sa grande aide, son travail considérable, sa sympathie et tous les bons moments que l'on a partagés.

Je remercie également tous mes compagnons de route rencontrés au laboratoire, pour tous les moments sympas passés ensemble. Je pense à Julien Michel, Van Viet Ngo, Paula Teresa de Souza e Silva, Romain Barbaroux, Florence Grippari, Damien Morel, Marwen Rabhi, François Henry, Alighardashi Abolghasem, Muatasem Alnnasouri, Salim Zodi, Aziz Assaad, Jean-Noël Louvet, Clémence Michon, Mélina Christodoulou, Cyril Drzewinski, Naoufel Jendoubi, Khalifa Nsir et Tanina Kabèche.

Je tiens à remercier tous les doctorants-moniteurs que j'ai rencontrés dans le cadre du monitorat d'initiation à l'enseignement supérieur, Sara Ronasi, Lucie Delemotte, Hélène Pellanda, Gaël Male. Je remercie en particulier ceux avec qui j'ai effectué un atelier-projet sur les feux d'artifice, Ralph-Olivier Moussodia, Coralie Reutenauer, Romain Cosset, Florent Allix et Nadège Barbier. Je n'oublierai jamais tous les bons moments passés en leur compagnie surtout pendant les 3 stages résidentiels organisés par le CIES de Lorraine. J'aimerais également remercier toutes les personnes avec qui j'ai travaillé à l'ENSIC dans le cadre de mon service d'enseignement : Eric Schaer, Jean-Noël Jaubert, Fabrice Mutelet, Orfan Zahraa, Abderrazak Latifi, Françoic Lesage, Halima Alem, Jérôme Babin, Carole Arnal-Heraut, Ludivine Franck-Lacaze, Cécile Nouvel, Khalid Ferji, Odile Carrier, Christophe Castel et Sabine Rode.

Enfin, il me reste à remercier mes amis d'enfance, toute ma famille, mes très chers parents, mon grand frère Lionel qui m'apporte beaucoup et mon amie Delphine, toujours là pour m'écouter et me soutenir.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 6

1 Introduction 7

2 Les HAP dans les sols de friches industrielles 8

2.1 Présentation des HAP, généralités 8

2.1.1 Définition 8

2.1.2 Propriétés physico-chimiques 10

2.1.3 Toxicité des HAP, réglementation actuelle 11

2.2 Les HAP dans l'environnement et dans les sols 14

2.2.1 Origines des HAP et présence dans l'environnement 14

2.2.1.1 HAP d'origine naturelle 14

2.2.1.2 HAP d'origine anthropogénique 14

2.2.2 Sols et sols pollués 15

2.2.3 Définition d'un sol pollué, contexte actuel 16

2.2.4 Gestion des friches industrielles contaminées par des HAP 18

2.3 Devenir des HAP dans les sols 19

2.3.1 Interactions avec la matrice solide 19

2.3.1.1 La sorption 19

2.3.1.2 La désorption 20

2.3.1.3 La diffusion : séquestration/déséquestration 20

2.3.1.4 Le transport facilité par les colloïdes et la matière organique 21

2.3.2 Disponibilité des HAP 21

2.3.3 Biodégradabilité des HAP 23

3 Oxydation chimique *in situ* 25

3.1 Principe et généralités 25

3.2 Oxydation chimique 27

3.3 Oxydants usuels 29

3.3.1 Permanganate 29

3.3.1.1 Généralités, traitement in situ 29

3.3.1.2 Mécanismes et cinétiques 29

3.3.1.3 Stœchiométrie des réactions d'oxydation 30

3.3.2 Peroxyde d'hydrogène - réaction de Fenton 31
3.3.2.1 Généralités 31
3.3.2.2 Mécanismes et cinétiques 32
3.3.2.3 Traitement in situ 34
3.3.3 Ozone 35
3.3.3.1 Mécanisme 35
3.3.3.2 Traitement in situ 36
3.3.4 Persulfate 36
3.3.4.1 Mécanismes 36
3.3.4.2 Traitement *in situ* 37
3.3.5 Autres oxydants 38
3.3.5.1 Peroxyde de calcium et de magnésium 38
3.3.5.2 Percarbonate de sodium 39
3.4 Mise en œuvre sur le terrain 39
3.4.1 Introduction de l'oxydant 39
3.4.2 Suivi du traitement (monitoring) 40
3.4.3 Plan de sécurité 40
3.5 Démarche préalable du laboratoire au terrain 41
3.5.1 Caractérisation du site 41
3.5.2 Etude de faisabilité 42
3.5.2.1 Essais en laboratoire 42
3.5.2.2 Expériences pilote 45
3.5.3 Dimensionnement, ingénierie 46

4 Traitement des HAP par oxydation chimique 47
4.1 Traitement d'eaux contaminées 47
4.1.1 Avec le peroxyde d'hydrogène ou le réactif de Fenton 47
4.1.2 Avec le permanganate 48
4.1.3 Avec le persulfate 48
4.2 Traitement de sédiments/sols contaminés 48
4.2.1 Avec le peroxyde d'hydrogène ou le réactif de Fenton 49
4.2.2 Avec le permanganate 51
4.2.3 Avec le persulfate 52

5 Conclusion 56

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES 58

1 Introduction 59

2 Matériels 59

2.1 Produits chimiques 59

2.2 Echantillons de terre 61

2.2.1 Terres polluées (TNM et TH) 61

2.2.1.1 Description et historique des sites de prélèvement 61

2.2.1.2 Echantillonnage des sols pollués 64

2.2.1.3 Analyse physico-chimique des sols pollués 65

2.2.2 Terre non-polluée (TCh) 69

2.3 Doses d'oxydant utilisées 70

3 Méthodes analytiques 72

3.1 Mesure de la teneur en eau d'un échantillon de terre 72

3.2 Séchage d'un échantillon de terre 72

3.2.1 Filtration puis séchage à l'air ambiant 72

3.2.2 Lyophilisation 73

3.3 Broyage et tamisage d'un échantillon de terre 74

3.4 Analyse de la teneur en HAP d'un échantillon de terre 74

3.4.1 Préparation des échantillons à analyser 74

3.4.2 Extraction solide/liquide des HAP par ASE 75

3.4.3 Préparation des extraits avant analyse CLHP 76

3.4.4 Analyse des 16 HAP par CLHP 77

3.5 Evaluation de l'efficacité du traitement 80

3.5.1 Taux d'extrait organique dans le mélange DCM/ACE 80

3.5.2 Taux d'extrait organique dans l'ACN 80

3.5.3 Taux d'abattement en HAP 81

3.6 Analyse sur l'éventuelle phase liquide après traitement 81

3.6.1 Mesure du pH 81

3.6.2 Dosage des oxydants résiduels 82

3.6.2.1 Dosage des ions permanganate 82

3.6.2.2 Dosage du peroxyde d'hydrogène 82

3.6.2.3 Dosage des ions persulfate 83

3.6.3 Mesure du COT 83

3.6.4 Analyse de la teneur en HAP (16 USEPA) 84

4 Conclusion 85

CHAPITRE III : TRAITEMENT DE SOLS EN REACTEURS FERMES AGITES, COMPARAISON DES OXYDANTS USUELS 86

1 Introduction 87

2 Oxydation en réacteurs fermés avec des doses d'oxydant élevées 87

2.1 Principe 87

2.2 Mode opératoire 88

2.2.1 Avec le peroxyde d'hydrogène, le réactif de Fenton, le percarbonate et le carbonate 88

2.2.2 Avec le permanganate, persulfate et le percarbonate 90

2.3 Résultats des expériences avec le peroxyde d'hydrogène, la réaction de Fenton, le percarbonate et le carbonate 91

2.3.1 Avec le réactif de Fenton et le peroxyde d'hydrogène 91

2.3.2 Avec le percarbonate de sodium 93

2.4 Résultats obtenus avec le permanganate, le persulfate et le percarbonate 94

2.4.1 Avec le permanganate de potassium 95

2.4.2 Avec le persulfate de sodium 96

2.4.3 Avec le percarbonate de sodium 99

2.5 Conclusion 100

3 Oxydation en réacteurs fermés à doses modérées 101

3.1 Principe 101

3.2 Mode opératoire 101

3.2.1 Avec le permanganate et le persulfate 101

3.2.2 Avec le réactif de Fenton et le persulfate activé 102

3.3 Résultats 103

3.3.1 Avec le permanganate et le persulfate 103

3.3.2 Avec le réactif de Fenton et le persulfate activé 104

3.4 Conclusion 105

4 Conclusion des expériences en réacteurs fermés 106

CHAPITRE IV : TRAITEMENT EN SYSTEMES OUVERTS, DE LA COLONNE DE LABORATOIRE AU LYSIMETRE 109

1 Introduction 110

2 Expériences à l'échelle du laboratoire 111

2.1 Expériences préliminaires en systèmes simplifiés 111

2.1.1 Principe 111

2.1.2 Mode opératoire 111
2.1.3 Résultats 114
2.1.3.1 Avec le réactif de Fenton 114
2.1.3.2 Avec le persulfate de potassium 115
2.1.3.3 Avec le permanganate de potassium 115
2.1.4 Conclusion 116
2.2 Courbe dose-réponse avec le réactif de Fenton et le persulfate 117
2.2.1 Principe 117
2.2.2 Mode opératoire 118
2.2.3 Résultats et discussion 121
2.2.4 Conclusion 123
2.3 Expérience en colonne de laboratoire 124
2.3.1 Principe 124
2.3.2 Mode opératoire 124
2.3.3 Résultats 125
2.3.4 Conclusion 127

3 Traitement en lysimètres de terrain 127
3.1 Principe 127
3.2 Mode opératoire 128
3.2.1 Présentation des colonnes lysimétriques 128
3.2.2 Protocole de remplissage 129
3.2.3 Protocole de traitement par oxydation chimique 130
3.2.4 Suivi du traitement 132
3.2.4.1 COT et COD dans les bougies poreuses et le percolat 132
3.2.4.2 Teneurs en HAP dans le percolat 132
3.2.4.3 Conductivité, pH et Eh dans le percolat et les bougies poreuses 132
3.3 Résultats obtenus en lysimètres 133
3.3.1 Performance du traitement 133
3.3.2 Suivi des paramètres physico-chimiques 134
3.3.2.1 Oxydants résiduels 134
3.3.2.2 COT et COD 137
3.3.2.3 Teneur en HAP dans le percolat 137
3.3.2.4 Conductivité, pH et Eh 138
3.4 Conclusion 140

4 Conclusion des traitements en systèmes ouverts 141

CHAPITRE V : FACTEURS LIMITANTS LE TRAITEMENT DES HAP PAR OXYDATION CHIMIQUE 144

1 Introduction 145

2 Relation entre disponibilité des HAP et efficacité de l'oxydation 145

2.1 Principe 145

2.2 Mode opératoire 146

2.2.1 Contamination de la terre TCh 146

2.2.2 Extraction des HAP par une cyclodextrine 146

2.2.3 Protocole de traitement 147

2.3 Résultats et discussion 148

2.3.1 Abattement des HAP en fonction de leur disponibilité 148

2.3.2 Etude de l'abattement en fonction des conditions opératoires 151

2.4 Conclusion 152

3 Etude approfondie de l'influence de la disponibilité des HAP vis-à-vis de l'oxydation 154

3.1 Principe 154

3.2 Mode opératoire 155

3.2.1 Contamination de la terre TCh 155

3.2.2 Dopage des terres de cokerie TNM et TH 155

3.2.3 Protocole de traitement 156

3.3 Résultats et discussion 157

3.4 Conclusion 161

4 Comparaison de l'impact de différents facteurs limitants vis-à-vis de l'oxydation chimique 162

4.1 Principe 162

4.2 Mode opératoire 162

4.2.1 Echantillons de terre polluée 162

4.2.2 Préparation des différents échantillons 163

4.2.3 Protocole de traitement 164

4.3 Résultats et discussion 165

4.3.1 Résultats avec le permanganate 167

4.3.2 Résultats avec le persulfate 169

4.3.3 Résultats avec le persulfate activé 171

4.3.4 Résultats avec le réactif de Fenton 173

4.4 Conclusion 174

5 Conclusion sur la limitation du traitement de sols pollués aux HAP par oxydation chimique *in situ* 176

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 178

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....183

LISTE DES FIGURES 201

LISTE DES TABLEAUX.....205

LISTE DES ABREVIATIONS.....208

ANNEXES DU CHAPITRE IV.....210

ANNEXES DU CHAPITRE V 226

Introduction générale

Au cours des années 70-80, l'Homme a pris conscience des risques qu'il encourait s'il continuait à dégrader son environnement et à dilapider les ressources naturelles non renouvelables. La protection de l'environnement et la gestion raisonnée des ressources naturelles sont ainsi devenues des préoccupations majeures avec l'apparition du concept de développement durable. Cette évolution des consciences s'est considérablement accélérée ces dernières années, principalement en ce qui concerne la gestion des ressources naturelles non renouvelables, telles que l'eau, l'air et les combustibles fossiles. Cependant, la gestion des sols, qui, contrairement aux idées reçues, constituent également une ressource naturelle vitale non renouvelable menacée, peine à suivre la même tendance. Or, le sol, outre son rôle de filtre naturel, est indispensable à la vie sur terre et constitue le support de presque toutes les activités humaines. Enfin, sa contamination peut avoir de graves répercussions sur la santé humaine liées au transfert de polluants vers les eaux, l'air, les plantes et les organismes.

Les sols de friches industrielles constituent une grande partie des sols pollués et leur réhabilitation apparaît comme un enjeu majeur. La Lorraine, ancien bastion industriel, est une région française particulièrement concernée, puisqu'elle a accueilli de nombreuses usines métallurgiques, cokeries et usines à gaz qui ont laissé place à de vastes friches polluées. Ces sols sont essentiellement contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), sous-produits de la fabrication du coke et du gaz naturel, et par de nombreux métaux tels que le cadmium, le plomb, le zinc, toxiques pour l'Homme. En raison de leur présence dans tous les compartiments de l'environnement et de leur toxicité (certains sont mutagènes ou cancérigènes), les 16 HAP principaux ont été classés comme polluants prioritaires par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (US EPA). Les HAP sont également fortement retenus dans les sols et les sédiments, surtout dans les sols anciennement contaminés, suite à un long processus de séquestration. C'est pour cette raison que les HAP ont été classés parmi les polluants organiques persistants (POP). En effet, leur séquestration et leur forte sorption naturelle sur la matière organique du sol les rend très peu disponibles et donc difficiles à traiter par des procédés biologiques, d'extraction ou de lavage des sols.

A l'heure actuelle, ces sols sont principalement traités par désorption thermique, par voie biologique, laissés en atténuation naturelle ou mis en décharge. Cependant, ces différents procédés de traitement sont soit trop coûteux, soit trop longs, soit pas assez performants et ne permettent pas de répondre efficacement au problème de la réhabilitation de vaste friches industrielles.

Dans ce contexte, l'oxydation chimique *in situ* (ISCO) pourrait s'avérer intéressante. Ce procédé de traitement des sols, développé depuis une quinzaine d'année aux Etats-Unis, est encore peu répandu en Europe. Il consiste à injecter une solution d'oxydant dans la zone à traiter afin de dégrader le polluant par réaction d'oxydoréduction (ITRC, 2005 ; Touzé *et al.*, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006 ; Simonnot et Croze, 2008). Les principaux oxydants utilisés sont le permanganate de potassium ou de sodium, le peroxyde d'hydrogène *via* la réaction de Fenton, l'ozone, et, en cours de développement, le persulfate de sodium ou de potassium, le percarbonate de sodium et le peroxyde de calcium.

Ce procédé a été initialement puis généralement appliqué au traitement de composés organochlorés volatils en zone saturée. Par conséquent, son application à la zone non saturée des sols pour des contaminants persistants tels que les HAP reste encore à étudier et développer. Actuellement, à notre connaissance, aucune étude n'a été conduite en vue d'évaluer les performances de ce procédé en conditions non saturées. Seules quelques études de cas à l'échelle du terrain existent mais les données sont fragmentaires. L'oxydation chimique des HAP a été essentiellement étudiée à l'échelle du laboratoire et presque toujours en réacteurs fermés agités, c'est-à-dire dans des conditions opératoires éloignées de la réalité du terrain. De plus, les expériences sont souvent menées avec des échantillons de sols fraîchement contaminés au laboratoire, dont la fraction de HAP disponible est nettement supérieure à celle des sols portant une contamination ancienne. Or, l'efficacité de l'oxydation chimique dépend beaucoup de la disponibilité des HAP. Enfin, comme ses performances dépendent aussi des caractéristiques physico-chimiques des sols à traiter, il est dans tous les cas nécessaire de mener une étude de faisabilité. La réussite de l'opération de traitement tiendra alors surtout à sa conception sur mesure, qui doit prendre en compte un certain nombre de paramètres spécifiques du site à traiter.

Cette thèse, financée par l'ANR PRECODD et la région Lorraine, a pour objectif d'étudier le procédé de traitement de sols de friches industrielles, contaminés par des HAP et des métaux, par oxydation chimique *in situ*. Il s'agit d'analyser l'influence des deux principaux facteurs dont dépend la performance de cette technique :

- l'efficacité de la réaction chimique entre les réactifs et les HAP (vitesse de dégradation de l'oxydant et des HAP, spécificité, demande en oxydant, *etc.*)
- la mise en contact optimale de l'oxydant avec les HAP au sein de la zone à traiter (temps de passage, qualité de la distribution, *etc.*).

Ce travail s'inscrit dans le cadre des activités de recherche menées par le GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles, www.gisfi.fr) et plus précisément dans le cadre du projet OXYSOL, financé par l'ANR PRECODD. Ce projet est destiné à construire une filière complète de traitement *in situ* des friches industrielles polluées aux HAP. Il réunit des partenaires scientifiques (laboratoires de Lorraine sous l'égide du GISFI et BRGM) et des partenaires industriels (AMREF Arcelor Mittal Real Estate France, TVD et Solvay France). Organisé en cinq tâches (Figure A), il comprend le traitement du sol par oxydation chimique *in situ*, le suivi de l'oxydation par méthodes géophysiques, l'évaluation de l'impact du traitement sur les fonctions du sol et la reconstruction de sol pour l'installation durable d'un couvert végétal. L'ensemble de la filière est évalué au plan technico-économique.

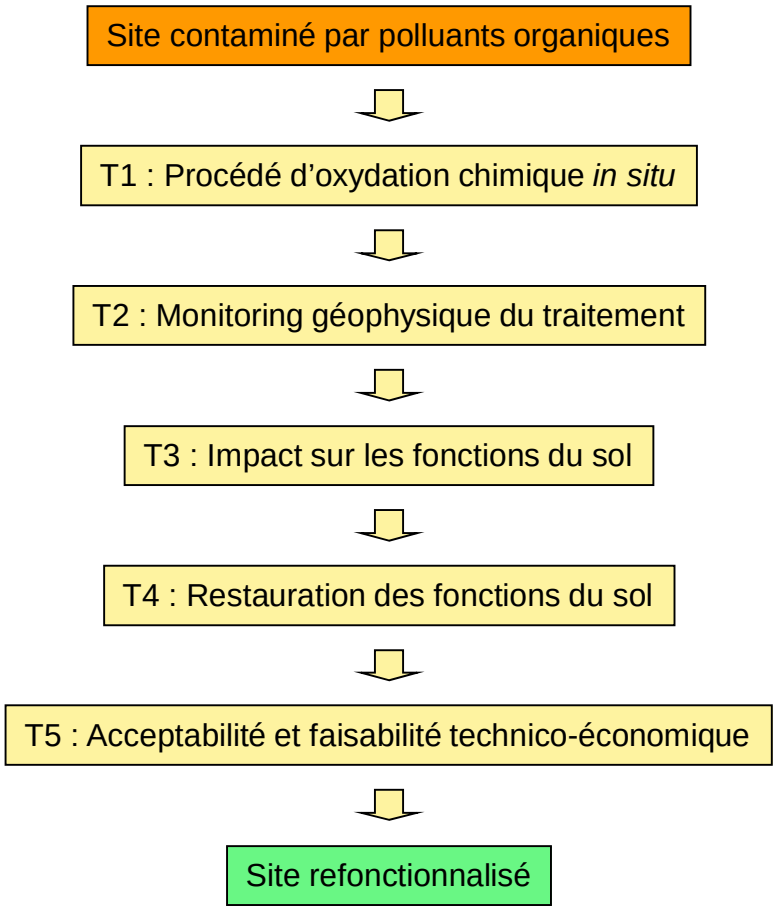


Figure A : logigramme du projet OXYSOL

Dans ce cadre, l'objectif de ma thèse est d'étudier le traitement de sols pollués aux HAP par oxydation, depuis l'échelle du laboratoire jusqu'à celle du pilote ou lysimètre. Il s'agit de chercher à mieux comprendre le mode de fonctionnement des oxydants et surtout les paramètres opératoires qui gouvernent l'efficacité du procédé de traitement.

Ce mémoire de thèse est structuré en cinq chapitres. Le premier est une synthèse bibliographique sur les propriétés des HAP dans les sols de friches industrielles, l'oxydation chimique *in situ* et son application pour les sols pollués aux HAP. Le second présente les matériels et méthodes communs aux différentes expériences menées au cours de ce travail de thèse (terres traitées, méthodes analytiques, *etc.*). Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'efficacité de l'oxydation chimique en réacteurs fermés agités avec des suspensions de sols pollués. L'objectif est de déterminer les conditions opératoires optimales (oxydant, catalyseur, adjuvant, quantités utilisées, pH, *etc.*) correspondant au meilleur taux d'abattement. Le quatrième chapitre a pour objectif l'étude de l'oxydation chimique dans des systèmes ouverts en conditions non saturées afin d'être plus proche des conditions réelles. Il s'agit d'abord d'expériences à l'échelle du laboratoire dans des systèmes simples non instrumentés puis des essais pilotes menés en lysimètre instrumenté. L'efficacité de l'oxydation chimique va alors tenir compte de nouveaux paramètres opératoires, comme le mode d'injection des réactifs, des débits d'injection et les volumes injectés. Enfin, le cinquième chapitre vise à identifier les principaux paramètres qui limitent l'efficacité de l'oxydation chimique, en particulier la disponibilité des HAP, la teneur en carbonate et la compétition avec la matière organique. La conclusion générale résume les principaux résultats et ouvre des perspectives.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1 Introduction

Ce chapitre propose une synthèse des connaissances à propos de la pollution aux HAP des sols de friches industrielles, du procédé de traitement par oxydation chimique et de ses performances vis-à-vis des HAP. L'objectif est d'identifier les principaux facteurs de réussite du traitement par oxydation chimique et les problématiques posées en particulier par le traitement de sols anciennement contaminés aux HAP.

La première partie vise à présenter les polluants à traiter, les HAP, et à dresser un état des connaissances sur les sols contaminés par ces molécules. Nous allons notamment présenter leurs propriétés physico-chimiques, leur toxicité, l'origine de la contamination des sols, en particulier des sols de cokeries ou d'usines à gaz, leur devenir dans ces sols et son impact sur leur disponibilité et leur biodégradabilité.

La deuxième partie est focalisée sur le procédé par oxydation chimique *in situ*. Nous présentons tout d'abord son principe puis les informations générales à connaître à propos de l'oxydation chimique et de la mise en place de ce type de traitement. Enfin, nous allons exposer ses limites d'applications et les nombreux critères de sélection de ce procédé.

La troisième partie est une synthèse des connaissances sur le traitement des HAP, essentiellement à l'échelle du laboratoire puisque les données à propos de traitement à plus grandes échelles sont rares et souvent fragmentaires. Nous présentons séparément les résultats et conclusions apportés par les expériences de traitement des eaux et des sols contaminés.

.

2 Les HAP dans les sols de friches industrielles

2.1 Présentation des HAP, généralités

2.1.1 Définition

Les HAP constituent une famille de composés organiques résultant de la fusion d'au moins deux cycles aromatiques (Figure I-1). Au sens strict, ils ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Cependant, certains hétérocycles contenant du soufre, de l'azote ou de l'oxygène leur sont parfois associés.

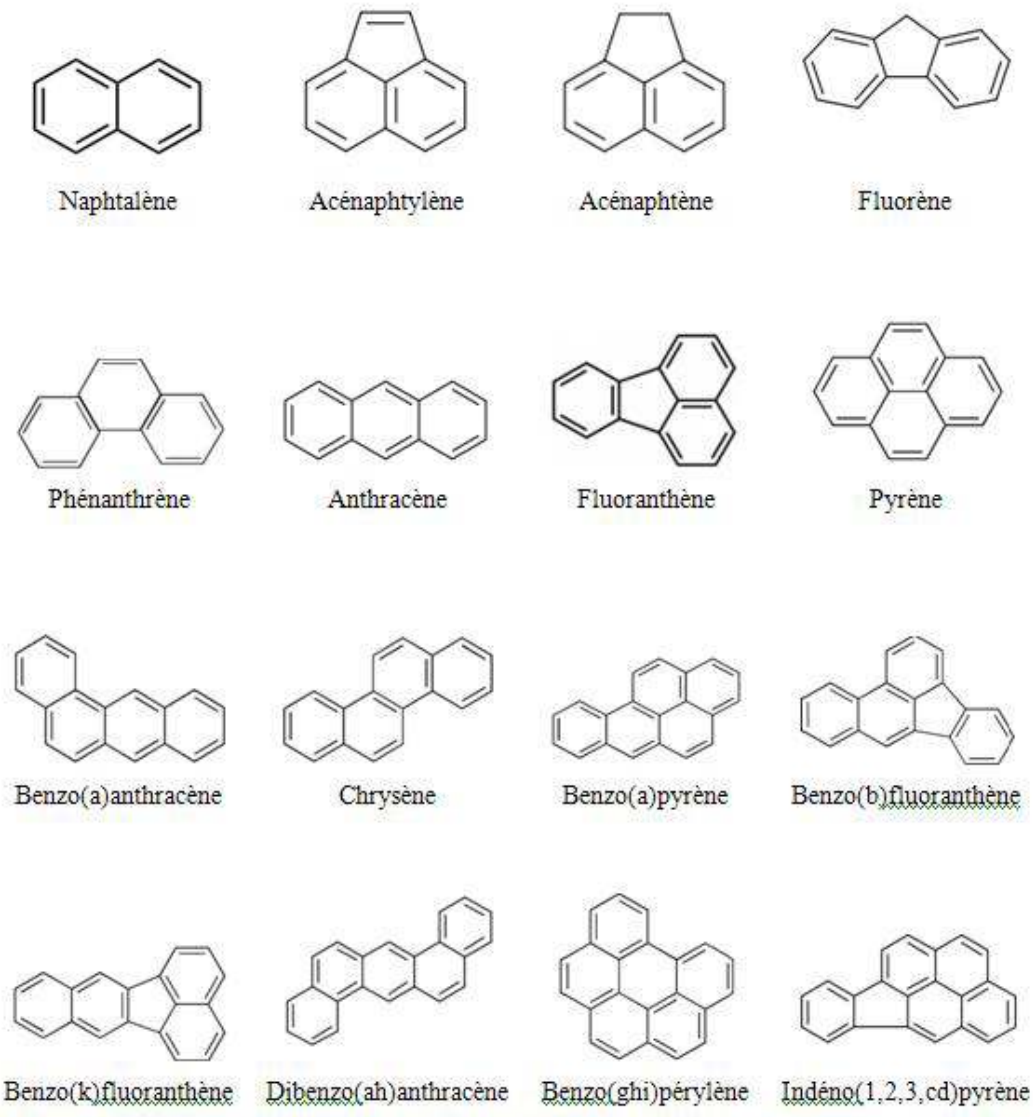


Figure I-1 : Formules semi-développées des 16 HAP prioritaires selon l'US EPA

Environ 130 HAP ont été identifiés à ce jour, cependant une liste restreinte est généralement considérée pour les études environnementales (Brignon, 2006). Par exemple, le Parlement européen[1] en a classé huit comme substances prioritaires. Cinq d'entre eux sont regroupés sous le terme générique de HAP : le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(ghi)périylène, le benzo(k)fluoranthène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène, tandis que l'anthracène, le naphtalène et le fluoranthène sont considérés séparément.

Tableau I-1 : Noms, formules et numéros CAS des HAP classés comme prioritaires

Nom	#	Nombre de cycles	Formule brute	N° CAS	Groupe Borneff-6	Protocole POP	US EPA
Naphtalène	1	2	$C_{10}H_8$	91-20-3			oui
Acénaphtylène	2	3	$C_{12}H_8$	208-96-8			oui
Acénaphtène	3		$C_{12}H_{10}$	83-32-9			oui
Fluorène	4		$C_{13}H_{10}$	86-73-7			oui
Phénanthrène	5		$C_{14}H_{10}$	85-01-8			oui
Anthracène	6		$C_{14}H_{10}$	120-12-7			oui
Fluoranthène	7	4	$C_{16}H_{10}$	206-44-0	oui		oui
Pyrène	8		$C_{16}H_{10}$	129-00-0			oui
Benzo(a)anthracène	9		$C_{18}H_{12}$	56-55-3			oui
Chrysène	10		$C_{18}H_{12}$	218-01-9			oui
Benzo(a)pyrène	11	5	$C_{20}H_{12}$	50-32-8	oui	oui	oui
Benzo(b)fluoranthène	12		$C_{20}H_{12}$	205-99-2	oui	oui	oui
Benzo(k)fluoranthène	13		$C_{20}H_{12}$	207-08-9	oui	oui	oui
Dibenzo(ah)anthracène	14		$C_{22}H_{14}$	53-70-3			oui
Benzo(ghi)périylène	15	6	$C_{20}H_{12}$	191-24-2	oui		oui
Indéno(1,2,3,cd)pyrène	16		$C_{22}H_{12}$	193-39-5	oui	oui	oui
Coronène	17	7	$C_{24}H_{12}$	191-07-1			

Le protocole sur les polluants organiques persistants (POP) de l'UNECE en regroupe quatre, le groupe Borneff-6 (qui sert de référence pour l'OMS) en compte six et l'agence environnementale américaine (US EPA) en a classés seize comme prioritaires. Dans le cadre de cette thèse, nous avons décidé de considérer les 16 HAP US EPA (Tableau I-1) car ce sont les plus étudiés par la communauté scientifique.

[1] Décision n° 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE.

2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Les HAP sont des molécules neutres, hydrophobes et apolaires. Leur masse molaire varie de 128 à plus de 300 g mol^{-1}. A la pression atmosphérique, leur point de fusion est supérieur à 100 °C et ils présentent un point d'ébullition élevé (> 300 °C). Ces molécules sont assez stables chimiquement et leur biodégradation est généralement lente. C'est pourquoi, ils appartiennent à la classe des Polluants Organiques Persistants ou POP (Jones *et al.*, 1989).

Le Tableau I-2 présente les principales propriétés physico-chimiques des 16 HAP US EPA. A l'exception du naphtalène, les HAP sont peu volatils, très peu solubles dans l'eau et peu mobiles dans le sol. En effet, leur coefficient de partage eau-carbone organique (K_{oc}) indique une forte propension des HAP à se lier à la matière organique du sol ou des sédiments.

Tableau I-2 : Principales propriétés physico-chimiques des 16 HAP US EPA (Brignon, 2006)

Nom	Masse molaire (g mol^{-1})	Densité	Solubilité dans l'eau à 25 °C (mg L^{-1})	Constante de Henry à 25 °C (Pa m^3 mol^{-1})	Coefficient de partage octanol-eau (log K_{ow})	Coefficient de partage eau-carbone organique (log K_{oc})
Naph	128,2	1,162	32	48,9	3,3	3,15
Acy	152,2	1,194	3,93	11,5	4,07	1,4
Ace	154,2	1,024	3,42	14,7	3,98	3,66
Fluo	166,2	1,203	1,9	9,2	6,58	6,2
Phe	178,2	1,172	1	3,98	4,45	4,15
Ant	178,2	1,240	0,07	5,04	4,45	4,15
Flua	202,3	1,236	0,27	1,5	4,9	4,58
Pyr	202,3	1,271	0,16	1,25	4,88	4,58
B(a)A	228,3	1,174	0,0057	0,76	5,61	5,3
Chry	228,3	1,274	0,06	0,26	5,16	5,3
B(a)P	252,3	1,282	0,0038	0,051	6,06	6,74
B(b)F	252,3	1,286	0,001	0,069	6,04	5,74
B(k)F	252,3	1,287	0,0008	0,04	6,06	5,74
B(ah)A	278,3	1,252	0,0005	0,0048	6,84	6,52
B(ghi)P	276,3	1,379	insoluble	0,014	6,5	6,2
I(cd)P	276,3	-	0,0008	0,029	6,58	6,2

De plus, leur coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) indique une tendance à migrer vers des phases liquides lipophiles. Le tropisme des HAP pour les phases hydrophobes, leur tendance à s'adsorber sur la matière organique du sol et leur faible volatilité est à l'origine de leur faible transfert dans les sols (vers la phase aqueuse ou le compartiment atmosphérique).

Les propriétés physico-chimiques des HAP varient beaucoup en fonction de leur masse molaire et donc du nombre de cycles benzéniques. Leur solubilité et volatilité décroissent quand leur masse molaire augmente contrairement à leur affinité pour la matière organique ou les phases lipophiles. Ces derniers peuvent être regroupés en trois catégories : les HAP « légers » (2 à 3 cycles, #1 à 6, Tableau I-1), peu volatils et solubles (1 à 32 mg L^{-1}) ; les HAP « moyens » (4 cycles, #7 à 10), très peu volatils et solubles (0,06 à 0,27 mg L^{-1}), davantage liés à la matière organique ; enfin les HAP « lourds » (5 à 6 cycles, #11 à 16), quasiment insolubles, qui sont les plus fortement adsorbés dans les sols.

2.1.3 Toxicité des HAP, réglementation actuelle

Actuellement, les effets toxicologiques de tous les HAP sont imparfaitement connus. Toutefois, les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAP pouvaient induire spécifiquement de nombreux effets sur la santé : des effets systémiques (hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athéroscléroses), des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérigènes (Tableau I-3).

La toxicité aigüe n'est pas le problème majeur posé par les HAP car les concentrations à atteindre sont très élevées et rarement rencontrées dans l'environnement. Par contre, leur toxicité chronique, suite à l'exposition à de faibles doses sur une longue période, est beaucoup plus problématique (Bonnard *et al.*, 2010).

Leur toxicité, au sein d'un organisme vivant, provient de leur transformation en époxydes ou en dérivés hydroxylés, sous l'action d'enzymes. Les métabolites formés peuvent alors se lier à des molécules biologiques fondamentales telles que les protéines, l'ARN, l'ADN et provoquer des dysfonctionnements cellulaires (Brignon, 2006).

L'Homme est principalement exposé aux HAP par voie orale, plus précisément par la voie digestive via son alimentation (eaux, céréales, fruits et légumes contaminés par des dépôts atmosphériques) ou bien par la voie pulmonaire (pollution atmosphérique) (Doonaert et Pichard, 2003).

Tableau I-3 : Toxicité des principaux HAP étudiés (Leoz-Garziandia, 2001)

HAP	Toxicité	Cancérigène	Mutagène	Rapporté dans
Naphtalène	Modérée	Présumé	-	EPA-TSCA
Acénaphtène	Modérée	-	Constaté	EPA-TSCA
Acénaphtylène	Modérée	-	Constaté	EPA-TSCA
Fluorène	Faible	-	Constaté	EPA-TSCA, IARC
Phénanthrène	Modérée	-	Constaté	EPA-TSCA, IARC
Anthracène	Modérée	-	Constaté	EPA-TSCA, IARC
Fluoranthène	Modérée	Présumé	Constaté *	EPA-TSCA, IARC
Pyrène	Modérée	Présumé	Constaté *	EPA-TSCA, IARC
Benzo[a]anthracène	Elevée	Confirmé	Constaté *	EPA-TSCA, IARC
Chrysène	-	Confirmé	Constaté *	EPA-TSCA, IARC
Benzo(b)fluoranthène	-	Confirmé	Constaté	IARC
Benzo(k)fluoranthène	-	Confirmé	Constaté	IARC
Benzo(a)pyrène	Elevée	Confirmé	Constaté *	EPA-TSCA, IARC
Benzo(e)pyrène	-	Présumé	Constaté *	IARC
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	-	Confirmé	Constaté	EPA-TSCA, IARC
Benzo(ghi)pérylène	-	Présumé	Constaté	IARC
Dibenzo(ah)anthracène	Elevée	Confirmé	Constaté *	EPA-TSCA, IARC

(*) Mutagène pour l'homme

IARC : Centre international de recherche sur le cancer

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

Source : http://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrocarbure_aromatique_polycyclique

Plusieurs textes réglementaires visent à réduire la teneur en HAP dans l'environnement. Par exemple, en ce qui concerne les eaux destinées à la consommation humaine, le Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 impose une concentration totale inférieure à 0,1 µg L^{-1} en benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène et indéno(1,2,3-cd)pyrène. Pour le benzo(a)pyrène, la valeur limite est de 0,01 µg L^{-1}. Par ailleurs, le Décret français du 3 janvier 1989, suite aux recommandations de l'OMS, a fixé le seuil de potabilité de l'eau à 0,2 µg L^{-1} pour la somme des 6 HAP du groupe Borneff-6 (Tableau I-1) avec une limite de 0,07 µg L^{-1} pour le benzo(a)pyrène.

En revanche, aucun seuil réglementaire n'a été fixé pour les sols pollués en France, où la gestion des sites pollués est basée sur l'évaluation des risques et non sur l'application de normes arbitraires qui ne tiennent pas compte de la diversité des différents sites (facteurs naturels, géologiques, climatiques, socio-économiques ou industriels) (Lecomte, 1998). Cependant, il existe en France des valeurs de constat d'impact (VCI) en fonction de leur usage (Tableau I-4). Par ailleurs, en général les concentrations en HAP d'origine naturelle, dans les sols non pollués, varient entre 1 et 10 μg kg^{-1}.

Tableau I-4 : Valeurs guides pour les sols contaminés aux HAP (mg kg^{-1})

HAP	France (VCI)		Pays-Bas	Québec		
	Usage sensible	Usage non sensible		A	B	C
Naph	46	-	0,14	0,1	5	50
Acy				0,1	10	100
Ace				0,1	10	100
Fluo				0,1	10	100
Phe			0,51	0,1	5	50
Ant	-	-	0,12	0,1	10	100
Flua	6 100	-	2,6	0,1	10	100
Pyr				0,1	10	100
BaA	13,9	252	0,25	0,1	1	10
Chry	10 350	25 200	10,7	0,1	1	10
BaP	7	25	0,26	0,1	1	10
BbF				0,1	1	10
BkF	900	2 520	2,4	0,1	1	10
BahA				0,1	1	10
BghiP			7,5	0,1	1	10
IcdP	16,1	252	5,9	0,1	1	10

Au Québec, il existe des valeurs guides correspondant aux seuils à partir desquels le site doit être dépollué. Les valeurs présentées dans le Tableau I-4 ont été publiées par le ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec (Costes et Druelle, 1997). Trois niveaux ont été définis : A, correspondant au bruit de fond ou à la limite de détection du polluant, B, constituant le seuil de contamination à partir duquel des analyses approfondies sont nécessaires, et C pour lequel les sols doivent être dépollués.

Enfin, les Pays-Bas ont défini des concentrations maximales autorisées dans les sols (Kalf *et al.*, 1995). Les valeurs présentées dans le Tableau I-4 ont été publiées par le RIVM (National Institute for Public Health and the Environment).

2.2 Les HAP dans l'environnement et dans les sols

2.2.1 Origines des HAP et présence dans l'environnement

Les HAP sont des substances ubiquitaires, présentes dans tous les compartiments de l'environnement. Ils proviennent de sources naturelles ou anthropogéniques (Lee *et al.*, 1981), ce qui multiplie la variabilité de leurs compositions chimiques, leurs formes (soluble, adsorbé, séquestré, *etc*.) et par conséquent leur comportement (mobilité et stabilité) dans les différents compartiments environnementaux.

Les rejets de HAP dans l'environnement sont principalement atmosphériques suite à des combustions. Les HAP sont alors généralement associés à des particules (Brignon, 2006). Leur présence dans les eaux est en grande partie provoquée par le ruissellement d'eaux provenant de zones urbaines ou industrielles ou bien par les dépôts atmosphériques. Elle peut également être liée aux rejets industriels directs, aux huiles usagées, à l'industrie du pétrole et au traitement du bois (créosote). Finalement, les HAP se retrouvent à la fois dans l'air, les eaux et par conséquent dans les sols.

2.2.1.1 HAP d'origine naturelle

Les HAP ont été synthétisés naturellement sur des périodes géologiques lors de la formation des énergies fossiles (origine diagénétique). Ainsi, le pétrole, mélange complexe d'hydrocarbures essentiellement saturés (alcanes et cycloalcanes), contient une quantité variable de HAP. Les éruptions volcaniques et les feux de forêt ou de prairie constituent également une source naturelle importante de HAP (Youngblood et Blumer, 1975). La teneur en HAP d'origine naturelle dépasse rarement 10 µg kg^{-1} dans les sols alors qu'elle peut atteindre plusieurs g kg^{-1} dans les sols pollués (Wilcke, 2000).

2.2.1.2 HAP d'origine anthropogénique

L'utilisation des énergies fossiles et de leurs produits dérivés (goudron, coke, créosote, carbolineum, *etc*.) est l'une des principales sources de rejet de HAP dans l'environnement (Brignon, 2006). En effet, ces produits contiennent naturellement une quantité non négligeable de HAP, de plus, leur combustion incomplète produit de nouvelles molécules de HAP selon un mécanisme radicalaire (Michel, 2009).

On peut donc distinguer deux sources de rejets de HAP : les sources **évaporatives** (utilisation de produits contenant du goudron de houille, préservation du bois avec de la créosote et du carbolineum, utilisation du goudron pour les toits et les routes) et les sources **thermiques** (procédés industriels : cokeries, usines à gaz et sidérurgiques, combustion de combustibles solides : bois, tourbe et charbon, ou liquides : essence, diesel, fuel, *etc*.).

Les HAP sont surtout issus des **activités industrielles** de combustion ou pyrolyse du charbon, des **chauffages domestiques** et des **moyens de transport** fonctionnant par combustion de carburants fossiles. Ainsi, le trafic routier est responsable d'une pollution en HAP le long des axes routiers, dans des sols pouvant servir à l'agriculture (Tankari Dan-Badjo *et al.*, 2007). Par ailleurs, les sols des sites d'anciennes cokeries ou usines à gaz sont généralement pollués par des HAP. En effet, la production de coke (utilisé pour fabriquer la fonte ou l'acier dans les hauts fourneaux) par pyrolyse de la houille génère beaucoup de HAP, ainsi que la production de gaz de ville dans les usines à gaz. Les sols sont alors pollués par dépôts atmosphériques (suies) ou par la formation des goudrons de houille (sous-produit de la pyrolyse) qui peuvent contenir 2 à 35% de HAP (Lee *et al.*, 1992 ; Benhabib, 2005 ; Benhabib *et al.*, 2006 ; Benhabib *et al.*, 2010). En outre, ces activités polluent les sols avec des quantités élevées de métaux lourds (Chapitre II : 2.2.1.3).

En revanche, les rejets de HAP liés à leur utilisation dans certains produits sont très probablement négligeables par rapport aux autres sources de rejets. En effet, les HAP se retrouvent dans un nombre limité de produits, presque exclusivement utilisés à des fins de recherche et d'analyse. Les HAP se trouvent par exemple dans des teintures, des surfactants, des solvants et comme intermédiaires de synthèse dans des polymères. Les propriétés biocides des HAP, contenus dans le goudron et la créosote, sont utilisées afin de préserver des matériaux comme le bois (Brignon, 2006).

2.2.2 Sols et sols pollués

Avant de parler de sols pollués, nous présentons quelques notions de base sur les sols. Le sol est défini comme étant le système dynamique situé à l'interface de la lithosphère, de la biosphère et de l'atmosphère et il constitue la couche supérieure de la croûte terrestre. Il résulte de l'altération de la roche mère sous-jacente sous l'action principalement de facteurs climatiques et biologiques. Il est composé de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes vivants (Duchaufour, 1983 ; Colin, 1999).

On se limitera à rappeler quelques éléments principaux à propos des propriétés et fonctions des sols. En effet, la complexité des caractéristiques et du fonctionnement des sols ne permet pas d'en faire une synthèse en quelques paragraphes. Pour plus de détails, le lecteur pourra consulter des ouvrages de références (Calvet, 2003a, b).

- Le sol est un milieu poreux tri-phasique hétérogène. L'assemblage des particules de minéraux et de la matière organique en agrégats lui confère sa structure solide. La phase fluide du sol, susceptible de se déplacer, est constituée d'une fraction liquide (solution du sol) et éventuellement d'une fraction gazeuse (air) en zone non saturée. Ce milieu poreux est un biotope qui contient des organismes animaux ou végétaux.
- Le sol présente une variabilité spatiale dans les trois dimensions. 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 distinguer schématiquement des autres types de sols (Duchaufour, 1983).
- Les propriétés du sol présentent également une variabilité temporelle avec différentes échelles de temps caractéristiques. En effet, c'est un système ouvert soumis à l'action de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques, réversibles ou non, qui déterminent son évolution.

La surveillance de la qualité des sols est primordiale car il possède de nombreuses fonctions environnementales majeures et constitue un compartiment essentiel des écosystèmes. En particulier, il influe sur la qualité des eaux et de l'air (rôle de filtre), il agit comme puits et sources dans les cycles biogéochimiques et c'est un milieu biologique essentiel. De plus, le sol est le support indispensable de la vie humaine, en particulier pour son alimentation, son habitat et ses activités.

2.2.3 Définition d'un sol pollué, contexte actuel

Pour caractériser la pollution d'un site liée à des activités industrielles (de production, de transformation, de transport, de service, *etc*.), on distingue différentes notions. En général, la pollution est le fait de négligence, d'un défaut de conception ou de maintenance ; elle va alors engendrer des dommages ou des risques à court, moyen ou long termes pour les personnes ou l'environnement.

Les sites sont dits **suspects** si des contaminants sont potentiellement présents, **contaminés** s'ils contiennent au moins un composé dangereux et **pollués** s'ils présentent « un risque pérenne, réel ou potentiel pour la santé humaine ou l'environnement du fait d'une pollution de l'un ou l'autre des milieux, résultant de l'activité actuelle ou ancienne » (Colin, 1999).

Deux types majeurs de pollution des sols peuvent être distingués : les pollutions localisées, caractérisées par la présence ponctuelle de fortes concentrations de composés dangereux et les pollutions diffuses, suite à la dispersion des polluants au sein de grands volumes de sol.

En France, on dénombre actuellement plus de 4 400 sites industriels pollués, selon la base de données BASOL, mise en place en 2004 par le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (http://basol.environnement.gouv.fr/). Environ 19% de ces sites sont pollués par des HAP, ce qui représente des dizaines de milliers d'hectares. Cependant, ce nombre est sûrement sous-estimé car la recherche des sites pollués est compliquée, en particulier tant que les sites ne sont pas vendus.

En France, une approche de type analyse de risque est suivie afin de tenir compte de la diversité des situations rencontrées. Le risque se compose d'une source de danger, d'une cible (homme, écosystème, *etc*.) et d'une voie d'exposition potentielle (air, eau, alimentation, *etc*.). L'analyse des risques pour un site comporte :

- La recherche des sites potentiellement pollués,
- Le diagnostic initial et l'évaluation simplifiée des risques (BRGM, 1997),
- Le classement des sites (classe 1 : prioritaires pour investigations approfondies ; classe 2 : à surveiller ; classe 3 : banalisables),
- Les investigations approfondies et l'analyse détaillée des risques (seule une faible fraction des sites diagnostiqués est soumise à une analyse détaillée des risques en raison du coût élevée et du temps requis par cette investigation),
- Les éventuelles opérations de réhabilitation pour un usage donné du site.

Pour plus de détails, le lecteur pourra consulter les outils et documents *ad hoc* à disposition sur le site du BRGM (http://www.brgm.fr/brgm/Environnement/Env_fr/sites_sols.htm), ou de l'ADEME (http://www.ademe.fr/lorraine/ssp/ssp_dem.html). Enfin, en ce qui concerne les techniques de réhabilitions, le lecteur pourra consulter les références suivantes (Colin, 1999 ; Simonnot et Croze, 2008 ; ADEME, 2009).

2.2.4 Gestion des friches industrielles contaminées par des HAP

Lorsque l'évaluation des risques montre qu'un site contaminé présente des risques trop élevés, le traitement de la pollution est nécessaire. Le choix du mode de gestion de ces sols dépend alors de la teneur en polluant.

Actuellement, dans le cas de fortes teneurs en HAP (> 1 g kg^{-1}), le procédé par désorption thermique est mis en œuvre sur site ou hors site (Risoul *et al.*, 1999). Il consiste à chauffer le sol excavé entre 400 et 600 °C afin de décomposer les polluants en CO_2 et H_2O. Cependant, ce traitement décompose aussi la matière organique et rend inutilisable le matériau obtenu en tant que sol (Biache *et al.*, 2008 ; Bonnard *et al.*, 2010 ; Cébron *et al.*, 2011a). De plus, cette technique est très coûteuse en raison de l'excavation des terres et de l'énergie requise.

Dans le cas de teneurs en HAP plus faibles, on utilise généralement des procédés biologiques *in situ* ou *ex situ*. Le bioventing, est une technique *in situ*, qui ne nécessite donc pas d'excavation du sol. Cette technique consiste à injecter dans le sol de l'oxygène et des nutriments pour stimuler l'activité microbienne et la biodégradation des HAP. Ce procédé conserve les qualités et fonctions du sol, cependant son efficacité est limitée par la forte hétérogénéité du sol et la faible disponibilité des HAP dans les sols de cokerie (2.3.2). Le landfarming et le traitement en biopile font appel également à la capacité de certains organismes à dégrader les HAP mais cette fois il s'agit de techniques *ex situ* (avec excavation des sols). Lors d'un landfarming, les sols sont excavés sur une faible épaisseur et étalés sur de grandes surfaces. Cela améliore l'aération du sol et ainsi l'apport d'oxygène nécessaire au fonctionnement biologique (Guerin, 1999 ; Atagana, 2003). Lors d'un traitement en biopile, 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. La culture de souches appropriées et leur inoculation dans les terres à traiter peuvent améliorer l'efficacité du traitement.

Enfin, un certain nombre de sites, présentant une contamination moindre, sont laissés en atténuation naturelle (Sinke et Hecho, 1999). Ce traitement est le plus économique mais il peut être très long et seulement superficiel. En effet, une partie des HAP est très peu disponible voire inaccessible aux microorganismes.

Depuis une dizaine d'année, de nouvelles techniques se sont développées pour traiter ces sols dont la contamination est récalcitrante et peu disponible. Certaines consistent à injecter des tensioactifs (Zheng, 2000 ; Atagana *et al.*, 2003 ; Lee *et al.*, 2005 ; Zhou et Zhu, 2007), des

biotensioactifs (Shin et Kim, 2004 ; Mahanty *et al.*, 2006 ; Husain, 2008), des cyclodextrines (Bardi *et al.*, 2003 ; Hanna, 2004 ; Viglianti *et al.*, 2006) ou d'autres produits (Bogan *et al.*, 2003 ; Pannu *et al.*, 2004 ; Gong *et al.*, 2005 ; Berselli, 2006 ; Dadkhah et Akgerman, 2006). La phytoremédiation et l'utilisation couplée de champignons sont aussi à l'étude (Leyval et Binet, 1998 ; Saison, 2001 ; Joner et Leyval, 2003 ; Cébron *et al.*, 2009 ; Cébron *et al.*, 2011a ; Cébron *et al.*, 2011b ; Ouvrard *et al.*, 2011) ainsi que l'emploi de barrières réactives (Léglize, 2004).

2.3 Devenir des HAP dans les sols

2.3.1 Interactions avec la matrice solide

Le devenir des HAP dans le sol dépend des interactions avec la matrice du sol. Plusieurs processus physico-chimiques vont intervenir entre les HAP et la matrice poreuse adsorbante du sol (adsorption/désorption, diffusion, séquestration et transport particulaire). Ces processus font passer les HAP d'un état « disponible » à un état « non disponible » et inversement. L'évolution de la teneur en HAP dans les sols au cours du temps va alors dépendre du partage entre ces deux états et du transport colloïdal (Barnier, 2009).

2.3.1.1 La sorption

La sorption est un processus physique qui lie les HAP à la surface des composantes solides du sol grâce à des liaisons faibles de type forces de Van der Waals. Elle peut théoriquement avoir lieu sur toutes les surfaces des associations organo-minérales du sol (surfaces des particules et au sein de la porosité). Cependant, la matière organique est le principal sorbant des HAP, comme rapporté par (Appert-Collin, 1999). L'intensité de la sorption va dépendre de la quantité et de la nature des matières organiques et de la conformation des associations organo-minérales, en particulier avec les argiles (Hwang et Cutright, 2002b ; Hwang *et al.*, 2003).

Par exemple, une matière organique plus riche en acides humiques et moins en acides fulviques adsorbe davantage les HAP (Piatt et Brusseau, 1998 ; Karl *et al.*, 1999). Par ailleurs, l'affinité des HAP pour les matières organiques anthropiques (charbon, suies, goudrons de houille), regroupées sous le terme « black carbon », est 10 à 1000 fois plus élevée que pour les matières organiques naturelles (Cornelissen et Gustafsson, 2004 ; Jonker *et al.*, 2005).

Enfin, l'intensité de l'adsorption dépend également des conditions physico-chimiques du sol et des propriétés des HAP. Par exemple, elle augmente avec la diminution du pH (Yang *et al.*, 2001 ; Ping *et al.*, 2006), de la force ionique de la solution (Jones et Tiller, 1999) ou de la température (Ping *et al.*, 2006) et avec l'augmentation de la masse molaire du HAP (Benhabib, 2005).

2.3.1.2 La désorption

La désorption est le processus inverse qui correspond au transfert des HAP 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 les expériences montrent qu'une partie des HAP sorbés ne peut plus se désorber (Ressler *et al.*, 1999 ; Benhabib, 2005 ; Benhabib *et al.*, 2006 ; Michel, 2009). Cette non réversibilité est due à d'autres mécanismes se déroulant pendant la sorption des HAP. Les études montrent que la différence entre la quantité sorbée et la quantité désorbable, définit par le terme d'hystérèse, augmente avec le vieillissement de la pollution (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Pignatello et Xing, 1996).

2.3.1.3 La diffusion : séquestration/déséquestration

Le phénomène de diffusion permet d'expliquer cette non réversibilité de la sorption des HAP. La séquestration, dont la cinétique est beaucoup plus longue que celle de la sorption (Kottler et Alexander, 2001), correspond à la diffusion des HAP dans les microporosités du sol (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Nam et Alexander, 1998 ; Bogan et Sullivan, 2003). Comme la diffusion augmente avec le temps de contact, la séquestration s'intensifie lors du vieillissement de la contamination (Bogan et Sullivan, 2003).

Elle peut avoir lieu dans les micropores de la composante minérale ou dans la phase condensée de la matière organique du sol. Enfin, comme l'adsorption, l'intensité de la séquestration dépend des propriétés chimiques des HAP mais également des caractéristiques physicochimiques des sols (Saison, 2001 ; Saison *et al.*, 2004).

Le phénomène inverse, la déséquestration, correspond à la diffusion des HAP des microporosités du sol à la phase aqueuse. Dans les sols de friches industrielles, les HAP sont majoritairement séquestrés et la diffusion vers la phase aqueuse limite leur dégradation par la microflore (Bogan et Sullivan, 2003 ; Johnsen et Karlson, 2007).

2.3.1.4 Le transport facilité par les colloïdes et la matière organique

En raison de la forte sorption des HAP, de leur séquestration dans les microporosités et de leur très faible solubilité, le transport des HAP sous forme dissoute est très limité dans les sols. Cependant, les colloïdes peuvent l'augmenter notablement. Les HAP les plus légers sont davantage transportés sous forme dissoute alors que les plus lourds sont principalement transportés associés à des colloïdes (Benhabib, 2005 ; Benhabib *et al.*, 2006).

La matière organique participe également activement au co-transport des HAP. Cela s'explique par la très forte affinité des HAP pour la matière organique ou pour les colloïdes sur lesquels ils peuvent se fixer. Leur transport peut donc être grandement facilité lorsqu'il y a une quantité suffisante de colloïdes ou de macromolécules organiques en phase aqueuse mobile (Thompson et Scharf, 1994 ; Villholth, 1999 ; Michel, 2009).

Cependant, la présence de matière organique dissoute ou de colloïdes n'augmente pas toujours la mobilité des HAP dans les sols (Kögel-Knabner et Totsche, 1998). En effet, ces auteurs ont constaté que la mobilité des HAP était réduite lorsque qu'ils augmentaient la quantité de matière organique dissoute, en conditions non saturées. Cela peut s'expliquer par une co-sorption : celle des HAP sur la matière organique dissoute et de cette dernière sur la matrice solide du sol. De plus, une étude a montré que ce phénomène était accentué en conditions non saturées (Totsche *et al.*, 1997).

2.3.2 Disponibilité des HAP

Selon l'intensité de leur sorption, les HAP peuvent se présenter sous des formes plus ou moins disponibles, voire pas du tout disponibles. Les **HAP disponibles** sont définis comme la fraction qui peut potentiellement subir des processus d'ordre biologique, chimique ou physique. En général, parmi ces trois types de processus, la biodégradation est majoritaire et c'est pourquoi de nombreux auteurs préfèrent parler de **biodisponibilité** (Löser, 2000 ; Bogan et Sullivan, 2003 ; Johnsen et Karlson, 2007 ; Keane, 2008). Dans le cadre de ce travail, nous garderons le terme général de **disponibilité**, sachant que ces deux termes font souvent référence aux mêmes molécules se trouvant en phase aqueuse ou faiblement adsorbées à la surface de la matière organique.

Dans le cadre des sols de friches, le vieillissement de la contamination induit une forte adsorption des HAP et une diffusion en profondeur au sein des microporosités et, par conséquent une très faible disponibilité des HAP. Ainsi, aujourd'hui, la quantité de HAP en phase aqueuse est très faible, de l'ordre de quelques $\mu g\ L^{-1}$, et une grande partie est séquestrée au sein des micropores de la matière organique (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Hawthorne *et al.*, 2002). Par ailleurs, les surfaces minérales ou organiques peuvent être recouvertes de précipités minéraux, comme la calcite, qui vont bloquer l'accès aux micropores et rendre impossible la déséquestration des HAP. Dans ce cas, on parle d'encapsulation (Luthy *et al.*, 1997). Ainsi, lorsque les sols de friches industrielles sont riches en calcaire, il est probable qu'une partie des HAP soit encapsulée et donc piégée. Enfin, la présence éventuelle de NAPL (phase liquide non aqueuse) comme les goudrons de houille peut limiter également les processus de désorption et déséquestration des HAP.

Il existe trois types de méthode pour évaluer la disponibilité des HAP : les méthodes à cible biologique, les extractions par des solvants et les extractions par des résines solides (Tenax® et XAD) ou des cyclodextrines.

La méthode à cible biologique consiste à mesurer la fraction de HAP dégradée par les microorganismes dans un échantillon de sol mis en incubation dans des conditions optimales de dégradation (Kelsey et Alexander, 1997 ; Kelsey *et al.*, 1997). Un inoculum bactérien peut être apporté au sol si la microflore endogène a une capacité dégradante limitée.

Cette méthode est la plus utilisée, cependant elle est en général appliquée sur des sols agricoles ou récemment pollués. Sa sensibilité est probablement insuffisante pour mesurer les très faibles fractions disponibles attendues dans les sols de friches industrielles.

Les méthodes d'extraction par solvants facilitent l'évaluation de la fraction disponible de HAP par rapport à la méthode biologique, surtout dans le cas de sols de friches industrielles. L'extraction au butanol, solvant peu agressif, donne des résultats (fraction de HAP extraite) en corrélation avec ceux de la méthode à cible biologique (fraction de HAP dégradée) (Kelsey *et al.*, 1997 ; Tang et Alexander, 1999 ; Liste et Alexander, 2002). Cette corrélation n'a pas été retrouvée avec un mélange méthanol/eau (Eschenbach *et al.*, 1998), ni avec une solution d'éthanol à 71% (Chung et Alexander, 1998).

Les méthodes d'extraction par des résines solides ou des cyclodextrines utilisent la forte affinité de ces produits pour des composés hydrophobes (Barnier, 2009). La résine adsorbante polymérique Tenax® a fait, en particulier, l'objet de nombreux travaux. Ils ont montré que sa quantité dans les suspensions de sol devait être au moins dix fois supérieure à celle de carbone organique fin que la fraction de HAP disponible se lie préférentiellement au Tenax® plutôt qu'à la matière organique (Subramaniam *et al.*, 2004). Des expériences de désorption de HAP menées avec différents types de sols contaminés (en suspension avec du Tenax®) ont mis en évidence une fraction rapidement désorbable (6 à 50 h de contact nécessaire) et une fraction lentement désorbable nécessitant jusqu'à 300 h de contact (Cornelissen *et al.*, 1997 ; Cornelissen *et al.*, 1998 ; Cornelissen *et al.*, 2000 ; Cornelissen *et al.*, 2001 ; You *et al.*, 2006). Ces études ont mis également en évidence une relation linéaire entre la fraction rapidement désorbable et celle dégradable dans un système en biopile. D'autres auteurs choisissent un temps de contact supérieur (21 j) afin de prendre en compte la fraction lentement désorbable, bien qu'elle soit considérée comme non disponible (Yang *et al.*, 2001 ; Subramaniam *et al.*, 2004). Pour des sols d'anciennes usines à gaz, jusqu'à 55 j de contact ont été nécessaires pour atteindre une vitesse de désorption des HAP nulle (Yeom *et al.*, 1996), ce qui témoigne d'une très forte séquestration des HAP. Enfin, les autres méthodes d'extraction conduisent à des estimations variées de la fraction de HAP disponible en fonction des types de sol contaminé. Les fractions extraites sont plus ou moins bien corrélées avec la fraction dégradée par des méthodes à cible biologique.

2.3.3 Biodégradabilité des HAP

Dans les sols de friches industrielles, le principal mécanisme de dissipation des HAP est la dégradation microbienne. En effet, les autres processus de dissipation comme l'oxydation chimique, la photo-oxydation, l'absorption végétale ou la lixiviation sont négligeables lorsque les HAP sont faiblement disponibles (Johnson *et al.*, 2004). Cependant, elle est aussi très souvent limitée en raison de la faible disponibilité des HAP.

La dégradation des HAP peut correspondre à différents processus biologiques selon les micro-organismes (Cerniglia, 1984). Premièrement, les HAP peuvent être dégradé afin de servir de source de carbone et d'énergie. Deuxièmement, certains micro-organismes dégradent les HAP afin de détoxifier leur milieu. Enfin, la dégradation des HAP peut résulter d'une réaction enzymatique non spécifique qui dégrade à la fois les HAP et le substrat cible.

Deux principaux types de micro-organismes sont responsables de la dégradation des HAP : certaines espèces bactériennes appartenant à des groupes taxonomiques limités (*Shingomonas, Pseudomonas, Burkholderia, Mycobacterium*) (Kästner et Mahro, 1996 ; Johnsen *et al.*, 2005) et de nombreux champignons (Cerniglia, 1992 ; Bosma *et al.*, 1997 ; Cerniglia, 1997 ; Corgié *et al.*, 2004 ; Cébron *et al.*, 2009 ; Cébron *et al.*, 2011a ; Cébron *et al.*, 2011b ; Louvel *et al.*, 2011). La dégradation par ces espèces bactériennes ne peut se faire que suite à une absorption des HAP (dégradation intracellulaire) tandis que certains champignons peuvent dégrader les HAP à distance (dégradation extracellulaire) en libérant dans le milieu des enzymes non spécifiques (Substrat cible = lignine). Ces deux principales voies connues de biodégradation des HAP nécessitent un environnement aérobie. Des travaux récents montrent que la biodégradation des HAP est également possible en conditions anaérobies. Dans ce cas, les micro-organismes utilisent les sulfates ou les nitrates comme accepteurs finaux d'électrons (Rockne *et al.*, 2000a ; Rockne *et al.*, 2000b).

En fonction des micro-organismes présents, des propriétés du sol (pH, O_2, Eh, *etc*.) et de la structure des HAP, la dégradation peut être complète (minéralisation en CO_2 et H_2O) ou partielle. Les HAP conduisent alors à des formes oxydées intermédiaires qui capables de se lier de façon irréversible avec la matière organique du sol (acide humique en particulier) par formation de liaisons covalentes. On parle de dégradation incomplète des HAP avec formation de résidus liés (Richnow *et al.*, 1995 ; Richnow *et al.*, 1996 ; Richnow *et al.*, 1998 ; Richnow *et al.*, 1999).

3 Oxydation chimique *in situ*

3.1 Principe et généralités

L'oxydation chimique *in situ* est une technique relativement récente de dépollution des sols et des eaux souterraines contaminés par des composés organiques. Il s'agit en général de COHV mais elle s'adresse aussi à des HAP, BTEX, hydrocarbures, pesticides ou explosifs (ITRC, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006 ; Simonnot et Croze, 2008) . Utilisé depuis une vingtaine d'années aux Etats-Unis, ce procédé est encore assez peu répandu en Europe et en France.

Il consiste à injecter dans le sol ou la nappe des oxydants liquides, solides ou gazeux, afin qu'ils dégradent les polluants (Figure I-2), qui peuvent se présenter sous forme de panaches (phases dissoutes) ou de zones sources non miscibles (NAPL : Non Aqueous Phase Liquid) plus ou moins denses. Les contaminants sont alors dégradés en substances davantage biodégradables ou moins problématiques voire en dioxyde de carbone et en eau dans le cas d'une oxydation complète. Ce traitement peut être appliqué à la zone non saturée du sol mais il est de préférence employé pour le traitement de la nappe et des sols en conditions saturées.

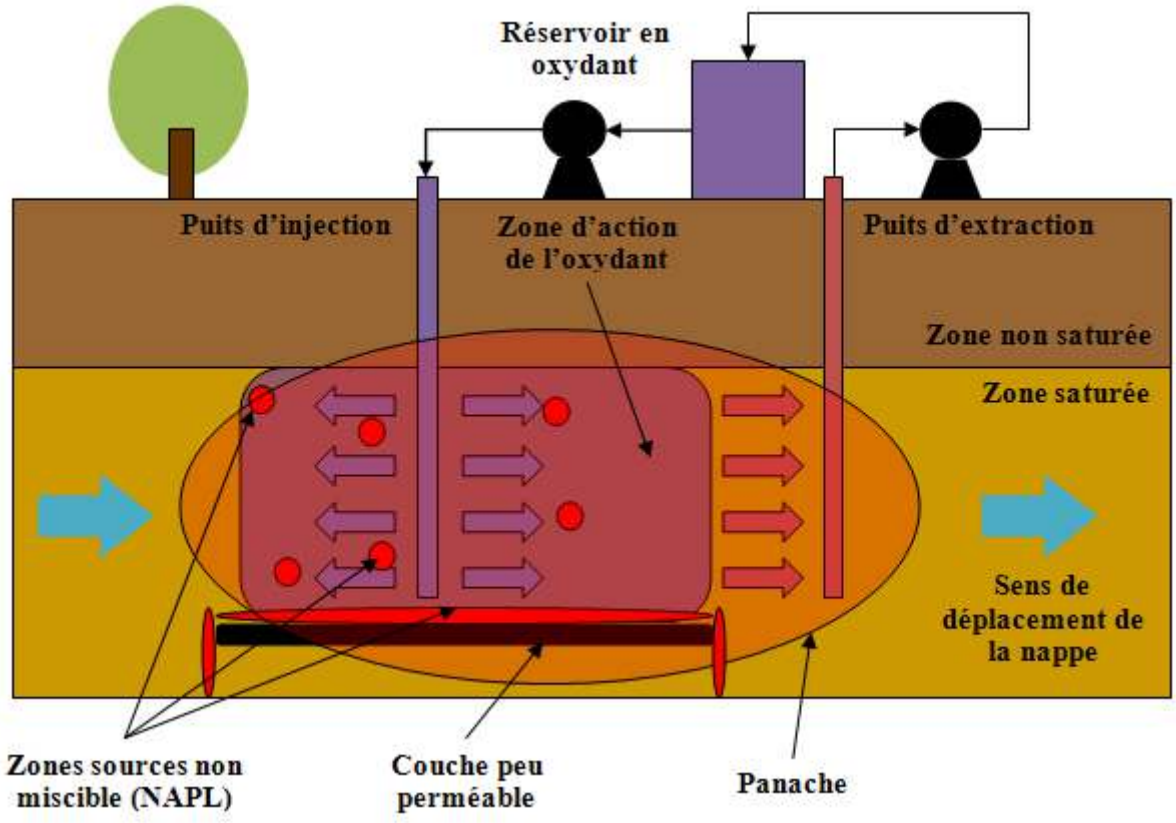


Figure I-2 : Principe de l'oxydation chimique in situ

Les oxydants usuels sont le permanganate de potassium ou de sodium, le peroxyde d'hydrogène combiné au fer II (réactif de Fenton), le persulfate de sodium et l'ozone (ESCTP, 1999 ; Brown, 2003 ; Osgerby, 2006). Le choix de l'oxydant dépend des polluants et des caractéristiques du site à traiter. Le réactif de Fenton et le permanganate sont les plus étudiés au laboratoire et employés sur site.

Les oxydants usuels étant solubles dans l'eau, la dégradation s'opère principalement dans la phase dissoute (Figure I-2). Cela favorise alors la dissolution des zones sources non miscibles (NAPL). Dans le cas de l'ozone, le traitement comporte une étape de dissolution du gaz dans la phase aqueuse. Lorsque le traitement s'applique à la zone saturée, une attention particulière doit être portée sur l'espace de battement du toit de la nappe (Jacobs et Testa, 2003 ; ITRC, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006). En effet, dans le cas de polluants moins dense que l'eau, cet espace peut être chargé en phases légères non miscibles (LNAPL).

Les avantages de ce procédé sont sa durée et son coût qui peuvent être relativement faible comparés aux procédés conventionnels tel que le « pompage et traitement » sur une longue période ou les traitements nécessitant l'excavation de grands volumes de terre. Cependant, comme toutes technologies, celle-ci admet des limites d'application. La principale difficulté est d'assurer un contact optimal entre l'oxydant et les polluants sur l'ensemble de la zone à traiter. Or ce n'est pas toujours techniquement ou économiquement réalisable, par exemple dans le cas d'une très forte demande naturelle en oxydant ou d'une hydrogéologie non adaptée (Grandel et Dahmke, 2005 ; ITRC, 2005). Sa sélection nécessitent donc, au préalable, de caractériser le site à traiter, d'effectuer des tests au laboratoire, puis à l'échelle pilote, et de mettre en œuvre le traitement sur site, avec un système de suivi adapté. Les premières étapes sont indispensable pour estimer la faisabilité, donner les premiers éléments de dimensionnement et de prévision du coût du traitement.

L'oxydation chimique *in situ* est généralement couplée avec d'autres techniques. En effet, la dépollution des sols est souvent complexe (pollution multiple et multiphasique, distribution hétérogène, caractéristiques variables, *etc*.) et nécessite d'utiliser en même temps ou en différé plusieurs technologies (« venting », « sparging », « pump and treat », bioremédiation, *etc*.) (ITRC, 2005 ; Simonnot et Croze, 2008). Dans le plan de traitement d'un site, l'oxydation chimique *in situ* peut alors jouer différents rôles : traiter des sources importantes localisées, favoriser la biodégradation, traiter la phase dissoute (panache), favoriser la volatilisation des produits volatils ou dépolluer plus finement le sol après un premier traitement grossier.

3.2 Oxydation chimique

L'oxydation est une réaction chimique durant laquelle un composé cède un ou plusieurs électrons à un autre composé. L'oxydant est le composé accepteur d'électron(s) et le réducteur est le composé donneur d'électron(s). L'oxydation du réducteur sous sa forme oxydée s'accompagne toujours de la réduction de l'oxydant sous sa forme réduite.

Oxydation : $Réducteur_1 \leftrightarrow Oxydant_1 + n\ e^-$

Réduction : $Oxydant_2 + m\ e^- \leftrightarrow Réducteur_2$

Oxydoréduction : $m\ Réducteur_1 + n\ Oxydant_2 \rightarrow m\ Oxydant_1 + n\ Réducteur_2$

Le pouvoir de chaque oxydant est caractérisé par le potentiel d'oxydoréduction du couple réducteur/oxydant (redox) 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 °C (Tableau I-5).

Tableau I-5 : Potentiels standards d'oxydoréduction des oxydants usuels

Oxydant	Couple redox	Demi-équation électronique	E° (V)
Ion hydrogène	H_2/H^+	$2\ H^+ + 2\ e^- \leftrightarrow H_2$	0,00
Dioxygène	H_2O/O_2	$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \leftrightarrow 2\ H_2O$	1,23
Dichlore	Cl^-/Cl_2	$Cl_2 + 2\ e^- \leftrightarrow 2\ Cl^-$	1,36
Permanganate	MnO_2/MnO_4^-	$MnO_4^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \leftrightarrow MnO_2 + 2\ H_2O$	1,67
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O/\ H_2O_2$	$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \leftrightarrow 2\ H_2O$	1,77
Persulfate	$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2\ e^- \leftrightarrow 2\ SO_4^{2-}$	2,01
Ozone	O_2/O_3	$O_3 + 2\ H^+ + 2\ e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$	2,07
Radical sulfate	$SO_4^{2-}/\ SO_4^{-\bullet}$	$SO_4^{-\bullet} + e^- \leftrightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Radical hydroxyle	$H_2O/OH^\bullet$	$2\ OH^\bullet + 2\ H^+ + 2\ e^- \leftrightarrow 2\ H_2O$	2,80

Les oxydants usuels ont des potentiels d'oxydoréduction suffisamment élevés pour oxyder la plupart des polluants organiques, dont les HAP. Cependant, ils reflètent leur capacité à oxyder au sein d'un milieu aqueux simple dans des conditions bien définies (température, pH, composition, *etc*.) très différentes du milieu naturel, beaucoup plus complexe. De plus, les oxydants peuvent agir également par mécanisme radicalaire. C'est le cas avec le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le persulfate (Brown, 2003).

Par conséquent, pour connaître le véritable potentiel d'un oxydant, des expériences doivent être effectuées dans des conditions proches du terrain. Les principaux paramètres à estimer sont la demande naturelle et totale en oxydant du sol, la vitesse de dégradation du polluant et celle de l'oxydant. La demande naturelle en oxydant correspond à la quantité d'oxydant qui peut être consommée par les composés du sol, autres que le polluant ciblé.

L'oxydation chimique est de préférence utilisée pour traiter des polluants organiques aliphatiques insaturés ou aromatiques (Huling et Pivetz, 2006). En effet, elle est moins efficace sur les hydrocarbures aliphatiques saturés ou sur les alcanes chlorés (Tableau I-6).

Tableau I-6 : Efficacité des oxydants usuels vis-à-vis des principaux polluants organiques

Oxydant	Polluants favorables	Polluants défavorables	Polluants récalcitrants
Permanganate (MnO_4^-)	COHV insaturés, HAP, BTEX, TBA, phénols, explosifs	Benzène, MTBE, chlorobenzène, pesticides	COHV saturés, PCB
Persulfate ($S_2O_8^{2-}$)	COHV insaturés, BTEX, HAP, TBA	chlorobenzène, MTBE, phénols, explosifs	COHV saturés, PCB
Ozone (0_3)	COHV insaturés, BTEX, chlorobenzène, MTBE, phénols, explosifs, TBA	HAP, dichloroéthane, dichlorométhane,	Autres COHV saturés, PCB, pesticides
Radical hydroxyle ($OH^\bullet$) → Réactif de Fenton → Persulfate activé → Ozone activé	COHV insaturés, BTEX, chlorobenzène, autres COHV saturés, MTBE, phénols, explosifs, TBA	dichlorométhane, PCB, dichloroéthane, HAP, tétrachlométhane	Chloroforme, pesticides
Radical sulfate ($SO_4^{-\bullet}$) → Persulfate activé	COHV insaturés, BTEX, TBA, HAP, MTBE, phénols, chlorobenzène, autres COHV saturés	trichloroéthane, tétrachlorométhane, pesticides, explosifs	PCB

L'efficacité d'un oxydant dépend également beaucoup de la qualité de sa distribution dans la zone à traiter. En effet, sa mise en contact avec les polluants doit être optimale afin de limiter la demande naturelle en oxydant et son autodécomposition. Par conséquent, la technique d'injection doit être adaptée en vue de limiter la distance que doit parcourir l'oxydant. En effet, plus les oxydants sont puissants, plus ils sont susceptibles de réagir avec d'autres composés ou de se décomposer avant d'atteindre leur cible (ITRC, 2005 ; Touzé *et al.*, 2005).

3.3 Oxydants usuels

3.3.1 Permanganate

3.3.1.1 Généralités, traitement in situ

Le permanganate est disponible sous deux formes de réactivité équivalente : le permanganate de potassium $KMnO_4$ et de sodium $NaMnO_4$. $KMnO_4$ est généralement fourni sous forme de poudre ou de granules, tandis que $NaMnO_4$ est vendu sous forme de solution aqueuse à 40% (4 à 5 fois plus cher). Dans les deux cas, une étape de dissolution ou de dilution sur le site est nécessaire, la dilution étant plus simple, plus sûre et moins coûteuse (Huling et Pivetz, 2006).

La solubilité du $KMnO_4$ est d'environ 64 g L^{-1} à 20 °C et celle du $NaMnO_4$ est beaucoup plus élevée (900 g L^{-1} à 20 °C). Par conséquent, les solutions de $KMnO_4$ doivent être injectées à des concentrations < 4% contrairement aux solutions de $NaMnO_4$ qui permettent d'avoir une plus grande flexibilité sur le volume d'injection. Par ailleurs, le $KMnO_4$ est moins commode à utiliser puisqu'il peut précipiter dans la cuve de mélange ou au sein du sol si sa concentration devient trop élevée ou si la température diminue (entraînant une baisse de sa solubilité).

Les solutions de permanganate de potassium et de sodium ont une densité supérieure à celle de l'eau. Cela facilite leur transport vertical au sein du sol et favorise ainsi leur distribution et leur mise en contact avec les polluants (Touzé *et al.*, 2005).

En général, le permanganate de potassium est utilisé de préférence pour traiter de grands volumes de sol contaminé ou sur les sites qui requiert de grandes quantités d'oxydant tandis que le permanganate de sodium est privilégié lors de petites opérations de traitement.

3.3.1.2 Mécanismes et cinétiques

Le permanganate implique seulement des transferts d'électrons. Il agit préférentiellement sur les doubles liaisons carbone-carbone (alcène et cycle aromatique), les fonctions hydroxyles (alcool), carbonyles (aldéhyde et cétone) et carboxyles (acide carboxylique) (Dash *et al.*, 2009). Il est donc efficace pour le traitement de nombreux polluants tel que les COHV insaturés, les BTEX excepté le benzène, les HAP et les acides organiques, mais peu efficace contre les composés saturés, les pesticides et les PCB par exemple (Tableau I-6).

En fonction du pH, le permanganate réagit selon différentes demi-équations électroniques (Tableau I-7). En condition naturelle, c'est celle faisant intervenir 3 électrons et conduisant à la formation de dioxyde de manganèse qui est généralement observée.

Tableau I-7 : Demi-équations électroniques impliquant le permanganate à différents pH

pH < 3,5	$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$
3,5 < pH < 12	$\mathbf{MnO_4^- + 4\ H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 2\ H_2O}$
pH > 12	$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$

La dégradation des HAP est généralement moins rapide avec le permanganate cependant sa vitesse de décomposition est extrêmement lente. Sa persistance dans le sol peut ainsi atteindre plusieurs mois si la demande naturelle en oxydant n'est pas trop élevée. On peut donc traiter une zone beaucoup plus grande à partir d'un puits d'injection. Par ailleurs, étant plus stable que le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, il est plus facile à manipuler et présente moins de contraintes de sécurité (Jacobs et Testa, 2003 ; ITRC, 2005).

Quand le permanganate est en excès, la cinétique de dégradation des polluants est généralement de pseudo premier ordre. La constante de vitesse dépend alors de la température, du pH et de la concentration en permanganate. Plusieurs études cinétiques ont été effectuées avec les solvants chlorés volatils (Huang *et al.*, 2001 ; Dai, 2004 ; Kao *et al.*, 2008) et les HAP (Brown *et al.*, 2003 ; Forsey *et al.*, 2010).

3.3.1.3 Stœchiométrie des réactions d'oxydation

L'oxydation complète des polluants produit du dioxyde de carbone, de l'eau, du dioxyde de manganèse (3,5 < pH < 12) et éventuellement du dichlore dans le cas des solvants chlorés. Les produits intermédiaires, issus du polluant, sont en général de moins en moins récalcitrants et rapidement oxydés jusqu'à leur minéralisation complète (Huling et Pivetz, 2006).

La stœchiométrie des réactions d'oxydoréduction est facile à estimer. Elle correspond au rapport entre le nombre d'électrons que doit perdre le polluant organique (pour être complètement oxydé) et celui que peut accepter la molécule d'oxydant. A pH modéré, le permanganate accepte 3 électrons. Le nombre d'électrons cédés par le polluant organique se calcule à partir de sa composition élémentaire. Le rapport stœchiométrique MnO_4^- / polluant est calculé selon l'Équation I-1.

Équation I-1 : Stœchiométrie MnO_4^-/polluant (S) en fonction de sa composition élémentaire

$$S = (n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 - 3n_5 - 2n_6 - n_7)/3$$

n_1 : nombre d'atomes d'hydrogène ou de la famille des alcalins (groupe IA)
n_2 : nombre d'atomes de la famille des alcalino-terreux (groupe IIA)
n_3 : nombre d'atomes de la famille du bore (groupe IIIA)
n_4 : nombre d'atomes de carbone ou de la famille des cristallogènes (groupe IVA)
n_5 : nombre d'atomes d'azote ou de la famille des pnictogènes (groupe VA)
n_6 : nombre d'atomes d'oxygène ou de la famille des chalcogènes (groupe VIA)
n_7 : nombre d'atomes de chlore ou de la famille des halogènes (groupe VIIA)

Les rapports stœchiométriques entre le permanganate et plusieurs polluants usuels sont rassemblés dans le Tableau I-8, ainsi que la masse d'oxydant correspondante et la masse de dioxyde de manganèse produit par g de polluant.

Tableau I-8 : Demande en permanganate pour la minéralisation complète des polluants usuels

Polluant	**Stœchiométrie MnO_4^-/polluant**	**Demande en oxydant**		**MnO_2 produit ($g_{MnO2}/g_{polluant}$)**
		($g_{NaMnO4}/g_{polluant}$)	**($g_{KMnO4}/g_{polluant}$)**	
Tétrachloroéthène	1,33	1,14	1,27	0,70
Trichloroéthène	2,00	2,16	2,41	1,32
Dichloroéthène	2,67	3,91	4,35	2,39
Chlorure de vinyle	3,33	7,58	8,44	4,64
Benzène	10,00	18,17	20,23	11,13
Toluène	12,00	18,49	20,59	11,32
Xylènes	14,00	18,71	20,83	11,46
Naphtalène	16,00	17,71	19,72	10,85
Phénanthrène	22,00	17,52	19,51	10,73
Pyrène	24,67	17,30	19,27	10,60

3.3.2 Peroxyde d'hydrogène - réaction de Fenton

3.3.2.1 Généralités

Utilisé seul, le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2, n'est généralement pas assez efficace pour dégrader les polluants organiques. De plus, il se décompose relativement vite (en moins d'un jour) et peut aussi se comporter en réducteur. C'est pourquoi, il est habituellement couplé à des catalyseurs métalliques afin de produire des radicaux hydroxyles beaucoup plus puissants.

Le catalyseur, le plus courant, est l'ion ferreux Fe^{2+} ; son association avec le peroxyde d'hydrogène s'appelle « réactif de Fenton » (Solvay, 2001 ; Neyens et Baeyens, 2003). Comparé aux autres oxydants, sa cinétique est très rapide et le traitement dure en général moins d'une semaine. Des solutions d'acides, de stabilisants (phosphates, stanates, silicates de sodium, *etc.*) ou bien d'agents chélatants (EDTA, acide citrique, *etc.*) peuvent être co-injectées afin d'améliorer la persistance de H_2O_2 ou du catalyseur Fe^{2+} qui a tendance à précipiter à un pH supérieur à 5 (Baldrian *et al.*, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006 ; Rivas, 2006 ; Schmidt *et al.*, 2011).

Le peroxyde d'hydrogène est disponible sous forme de solution, le plus souvent à 35 ou 50% en masse. La solution de Fe^{2+} est généralement préparée par dissolution de sulfate de fer II heptahydraté (Huling et Pivetz, 2006). Pour des raisons de sécurité et d'efficacité, les concentrations utilisées sont en général inférieures à 10%. C'est l'oxydant le moins cher mais sa manipulation est plus risquée et l'injection optimale des deux solutions est plus difficile.

Le peroxyde d'hydrogène peut être catalysé par d'autres ions métalliques comme Co^{2+}, Cu^{2+} ou Fe^{3+} (Baldrian *et al.*, 2005) ou bien être associé à l'acide acétique (Alderman *et al.*, 2007), au catéchol (Ferrarese *et al.*, 2008) ou à des enzymes (Kraus *et al.*, 1999 ; Fang et Barcelona, 2003). Enfin, il est parfois combiné à une irradiation UV (photoFenton) ou associé à l'ozone (Beltran *et al.*, 1996a, b ; Rivas *et al.*, 2000 ; Rivas, 2006 ; De Souza e Silva, 2007).

3.3.2.2 Mécanismes et cinétiques

Le réactif de Fenton agit par mécanisme radicalaire, comme rapporté par de nombreux auteurs (Chen *et al.*, 2001 ; Watts *et al.*, 2002 ; Kang et Hua, 2005 ; Smith *et al.*, 2006). La réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} produit des radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ et des ions Fe^{3+}. Le catalyseur Fe^{2+} peut être régénéré par réaction de Fe^{3+} avec H_2O_2 ou avec des radicaux superoxydes $O_2^{-\bullet}$ (Équation I-2).

Équation I-2 : Principales réactions correspondant au réactif de Fenton

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{-}$$

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + 2\,H^{+} + O_2^{-\bullet}$$

$$O_2^{-\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + 2\,H^{+} + O_2$$

Le couplage du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone (peroxone) conduit également à la production de radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ selon l'Équation I-3.

Équation I-3 : Réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone

$$3\ H_2O_2 + 2\ O_3 \rightarrow 4\ O_2 + 2\ HO^{\bullet} + 2\ H_2O$$

Le réactif de Fenton doit son efficacité à la grande réactivité des radicaux $HO^{\bullet}$ qui possèdent un électron non-apparié, responsable de son puissant caractère oxydant et non-spécifique. Cependant, selon l'approximation des états quasi-stationnaires, la concentration de $HO^{\bullet}$ lors de la réaction de Fenton reste très faible (10^{-14} à 10^{-16} mol L^{-1}). Ainsi, la capacité de transport de $HO^{\bullet}$ est limitée à quelques nanomètres (Huling *et al.*, 1998 ; Huling *et al.*, 2000 ; Huling *et al.*, 2001). C'est pourquoi, ce traitement nécessite d'optimiser l'injection des réactifs afin d'assurer la présence de H_2O_2 et de Fe^{2+} sur l'ensemble de la zone à traiter.

Un des inconvénients du peroxyde d'hydrogène est sa décomposition rapide par dismutation ($2\ H_2O_2 \rightarrow\ 2\ H_2O + O_2$) car le peroxyde d'hydrogène est également un réducteur. Celle-ci est favorisée en milieu basique et à concentration élevée en H_2O_2 (Huling et Pivetz, 2006). Cette réaction est fortement exothermique et peut conduire à la formation de vapeur d'eau et à la volatilisation de certains polluants si la concentration en H_2O_2 est trop élevée (> 10%).

Par ailleurs, le réactif de Fenton est très sensible à la vitesse des réactions de terminaison. Or de nombreux composés dans les sols peuvent favoriser ces réactions en consommant les radicaux (radical scavenging). Il s'agit principalement des ions carbonate mais aussi des ions nitrate, sulfate, chlorure, hydrogénophosphate et hydrogénocarbonate (Huling et Pivetz, 2006). A concentration trop élevée, H_2O_2 peut également consommer les radicaux.

La réaction de Fenton dans un sol est en réalité beaucoup plus complexe. En effet, d'une part, H_2O_2 peut aussi réagir directement avec de nombreuses espèces chimiques présentes dans le sol sans produire les radicaux $HO^{\bullet}$ nécessaires. D'autre part, les espèces radicalaires et les sous-produits intermédiaires sont très nombreux (Kang et Hua, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006). Les études montrent que des réactions réductrices jouent également un rôle important dans la dégradation des composés chlorés et nitrés. Elles feraient principalement intervenir le radical superoxyde $O_2^{-\bullet}$ et l'anion hydroperoxyde HO_2^- (Tableau I-9). Les radicaux perhydroxyles $HO_2^{\bullet}$ ne semble pas avoir un caractère réducteur significatif, cependant le pKa du couple $HO_2^{\bullet}/O_2^{-\bullet}$ étant de 4,8, $O_2^{-\bullet}$ est la forme prédominante dans les conditions naturelles.

Tableau I-9 : Réactions à l'origine du radical superoxyde $O_2^{-\bullet}$ et de l'anion hydroperoxyde HO_2^-

$$HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$$

$$HO_2^\bullet \rightarrow H^+ + O_2^{-\bullet} \ (pKa = 4,8)$$

$$HO_2^\bullet + O_2^{-\bullet} \rightarrow HO_2^- + O_2$$

La complémentarité entre le radical oxydant $HO^\bullet$ et le radical réducteur $O_2^{-\bullet}$ semble être à l'origine du fort pouvoir de dégradation du réactif de Fenton. En effet, d'une part, la plupart des composés organiques ont des cinétiques d'ordre 2 rapides par rapport à $HO^\bullet$, particulièrement ceux possédant des doubles liaisons, tandis que les composés chlorés saturés sont plus sensibles à la réduction par le radical superoxide $O_2^{-\bullet}$ (Watts *et al.*, 2002 ; Kang et Hua, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006 ; Kang *et al.*, 2006 ; Smith *et al.*, 2006). D'autre part, les sous-produits des réactions d'oxydation sont généralement sensibles aux agents réducteurs et inversement. Les contaminants subissent alors une série d'oxydations et de réductions en chaîne qui conduit à leur dégradation.

Ainsi, bien que le réactif de Fenton puisse conduire à la minéralisation complète des contaminants en laboratoire, les conditions non idéales du sol peuvent diminuer l'efficacité du traitement. Néanmoins, les sous-produits organiques obtenus sont en général moins problématiques. De plus, ils sont habituellement moins stables, donc plus facilement oxydables et biodégradables (Chen *et al.*, 2001 ; Yeh *et al.*, 2002 ; Huling et Pivetz, 2006).

3.3.2.3 Traitement in situ

Les solutions de peroxyde d'hydrogène et de fer II peuvent être injectées en parallèle dans deux puits différents ou de façon séquentielle dans le même puit. L'apport de catalyseur n'est pas toujours nécessaire si le sol contient suffisamment de substances capables d'activer le peroxyde d'hydrogène (certains composés métalliques par exemple).

En cas de forte alcalinité du sol, le réactif de Fenton peut s'avérer inefficace car les ions carbonates entraînent la précipitation des ions Fe^{2+} et sont également des pièges à radicaux. Une solution possible est d'injecter en parallèle un acide fort, mais cette méthode reste limitée par le pouvoir tampon du sol. L'ajout d'agent chélatant (acide citrique, EDTA, *etc.*) permet de maintenir le fer à l'état soluble. Cependant, en fonction des sols traités, on n'observe pas forcément une amélioration de l'efficacité du réactif de Fenton (Baldrian *et al.*, 2005 ; Kang et Hua, 2005 ; Kang *et al.*, 2006 ; Seol et Javandel, 2008).

Comparé au permanganate, le réactif de Fenton a une faible persistance dans le sol (plusieurs h à quelques j) en raison de la décomposition rapide du peroxyde d'hydrogène et de la précipitation des ions Fe^{2+} sous forme de carbonate ou d'hydroxyde. Par conséquent, les puits doivent être moins espacés et cela implique des contraintes techniques et économiques plus importantes (ITRC, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006).

Les volumes injectés doivent être suffisants pour saturer la zone à traiter et les concentrations utilisées sont ajustées de façon à minimiser l'autodécomposition et l'autoconsommation de radicaux. La concentration en Fe^{2+} est généralement faible (20 à 100 mg L^{-1}) comparée à la concentration en H_2O_2 (1 à 10%).

La réaction d'oxydation par le peroxyde est fortement exothermique (ΔH = -98,2 kJ mol^{-1}). L'augmentation de température accroit la solubilisation des NAPL, ce qui peut être aussi bien un avantage (polluant plus accessible) qu'un inconvénient (risque de migration). Si la réaction n'est pas bien contrôlée, elle peut s'emballer et être source d'accidents (jaillissement de vapeur et projection d'eau brûlante).

Enfin, l'utilisation du réactif de Fenton peut être compatible avec un traitement ultérieur par biodégradation. En effet, il libère du dioxygène qui favorise l'activité biologique et l'adaptation des végétaux (Lee et Hosomi, 2001 ; Goi *et al.*, 2006 ; Palmroth *et al.*, 2006 ; Valderrama *et al.*, 2009).

3.3.3 Ozone

3.3.3.1 Mécanisme

L'ozone est un oxydant gazeux, peu soluble dans l'eau, qui a un potentiel d'oxydation élevé. L'oxydation se fait simultanément par échange d'électrons et par formation de radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ (Tableau I-10). Comme pour le réactif de Fenton, les anions présents dans l'eau des nappes (ions carbonate en particulier) sont des pièges à radicaux et limitent son efficacité. L'association avec le peroxyde d'hydrogène (peroxone) favorise la production des radicaux hydroxyles (Huling et Pivetz, 2006).

Tableau I-10 : Mécanismes de réaction de l'ozone

Réaction d'oxydoréduction
$O_3 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow O_2 + H_2O$
Réaction radicalaire
$O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + 2\ HO^\bullet$

La dégradation des polluants organiques est plus rapide par oxydation avec les radicaux que par oxydation directe. De plus, la réaction libère de l'oxygène qui peut favoriser les processus de biodégradation aérobie. En outre, le flux gazeux engendré favorise la volatilisation des polluants volatils (ITRC, 2005).

3.3.3.2 Traitement in situ

L'ozone O_3 est un produit peu stable fortement corrosif et il se décompose rapidement en oxygène (temps de demi-vie de 30 s dans les conditions standards). Il n'est donc pas possible de le stocker et il doit être fabriqué sur place (Touzé *et al.*, 2005). Il est introduit sous forme gazeuse dans les sols via des puits d'injection. Le transfert d'ozone étant plus limité (difficulté de transfert entre la phase gazeuse et la phase aqueuse), le temps d'injection est plus long comparé aux autres oxydants. Etant très peu persistant, le produit n'a pas le temps de migrer loin des puits d'injection et leur nombre doit donc être très important. L'oxydation par de l'ozone utilise les mêmes techniques que le « soil venting » (injection de gaz pour le traitement de la zone insaturée par volatilisation des polluants).

3.3.4 Persulfate

3.3.4.1 Mécanismes

Le persulfate est un oxydant utilisé plus récemment dans le traitement des sols et des nappes. C'est un oxydant puissant capable de dégrader de nombreux composés organiques. Il peut être activé par l'ajout d'ions métalliques (généralement Fe^{2+}) ou de H_2O_2, par l'augmentation de la température (> 45 °C), du pH (> 10) ou bien par des UV. L'activation provoque la formation de radicaux $SO_4^{-\bullet}$ qui sont des oxydants plus puissants, pouvant dégrader davantage de composés (Block *et al.*, 2004 ; Huang *et al.*, 2005 ; Nadim *et al.*, 2006 ; Liang *et al.*, 2008b). Le persulfate peut donc réagir par oxydoréduction ou par voie radicalaire (Tableau I-11).

Tableau I-11 : Mécanismes de réaction du persulfate

Réaction d'oxydoréduction
$S_2O_8^{2-} + 2\ e^- \rightarrow 2\ SO_4^{2-}$
Réactions radicalaires
$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\ SO_4^{-\bullet}$
$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{-\bullet} + SO_4^{2-} + Fe^{3+}$
$S_2O_8^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{-\bullet} + SO_4^{2-} + HO^{\bullet} + HO^-$

Le traitement *in situ* de terres de cokerie, dont la teneur en carbonate est élevée (Chapitre II : 2.2.1) interdit l'activation par la hausse du pH ou par les UV. Par ailleurs, l'activation par chauffage n'est pas adaptée pour traiter de vastes surfaces contaminées (généralement via l'injection de vapeur d'eau ou l'utilisation de résistances électriques ou de radiofréquences).

Par conséquent, l'injection de Fe^{2+} ou de H_2O_2 est plus appropriée, dans le cadre de ce travail, pour activer le persulfate. L'activation augmente la vitesse de dégradation des HAP mais également la vitesse de décomposition du persulfate. La quantité de Fe^{2+} ou de H_2O_2 doit donc être ajustée pour optimiser les performances du persulfate et ne pas conduire à sa décomposition trop rapide. Le persulfate, suivant le mode d'activation, a donc une persistance dans le sol comprise entre celle du réactif de Fenton et celle du permanganate. Les radicaux sulfates $SO_4^{-\bullet}$ sont beaucoup plus stables que les radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ et leur portée dans le sol est donc moins limitée. Cependant la présence importante d'ions chlorure, carbonate et hydrogénocarbonate ou des concentrations trop élevées en persulfate diminue leur efficacité (Huling et Pivetz, 2006 ; Liang *et al.*, 2006 ; Liang *et al.*, 2008a).

3.3.4.2 Traitement *in situ*

Pour le traitement *in situ* des sols, seul le persulfate de sodium est utilisé. En effet, la solubilité du persulfate de potassium est trop faible et le persulfate d'ammonium engendre des résidus d'ammoniac indésirables. Sa solubilité est élevée (730 g L^{-1} à 25 °C) et permet une grande flexibilité sur le volume d'injection. De plus, à concentrations élevées (> 5%), sa densité supérieure à un facilite son transport gravitaire au sein du sol et favorise ainsi sa mise en contact avec les polluants (Jacobs et Testa, 2003 ; Block *et al.*, 2004 ; ITRC, 2005).

L'activation du persulfate par Fe^{2+} ou H_2O_2 nécessite d'injecter les deux réactifs de façon à ce qu'ils entrent en contact dans la zone polluée avant qu'ils se décomposent ou réagissent avec d'autres composés. La demande naturelle en oxydant du sol est généralement plus faible avec le persulfate qu'avec les autres oxydants (Brown, 2003). Enfin, il peut générer des conditions locales fortement acides et induire ainsi une mobilisation d'autres polluants, comme les métaux, dans les sols à faible pouvoir tampon ; l'activité biologique est alors très fortement impactée (Huling et Pivetz, 2006 ; Liang *et al.*, 2007 ; Liang *et al.*, 2008c).

3.3.5 Autres oxydants

3.3.5.1 Peroxyde de calcium et de magnésium

Ces deux oxydants sont généralement employés pour favoriser la biodégradation aérobie des HAP (White *et al.*, 1998 ; Schmidtke *et al.*, 1999 ; Kao *et al.*, 2003 ; Ndjou'ou et Cassidy, 2006). En effet, ils sont capables de libérer progressivement (jusqu'à plusieurs semaines) du dioxygène et de la chaleur quand ils sont en présence d'eau (Équation I-4).

Équation I-4 : Formation de dioxygène à partir de peroxyde de calcium ou de magnésium

$$2\ CaO_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Ca(OH)_2 + O_2$$
$$2\ MgO_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Mg(OH)_2 + O_2$$

Cependant, ils peuvent être également utilisés pour produire du peroxyde d'hydrogène (Équation I-5). Leur combinaison avec du fer II est alors appelée réactif de Fenton modifié (Cassidy et Irvine, 1999 ; Ndjou'ou et Cassidy, 2006). L'ajout d'acide permet de favoriser cette réaction et de limiter la précipitation de l'hydroxyde de calcium ou de magnésium.

Équation I-5 : Formation de peroxyde d'hydrogène à partir de peroxyde de calcium ou de magnésium

$$CaO_2 + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2O_2$$
$$MgO_2 + 2\ H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2O_2$$

Aucune étude concernant le traitement des HAP n'a été effectuée avec ces deux oxydants. Cependant, un travail a montré que le peroxyde de calcium permettait d'obtenir de bons taux d'abattement (≈ 80%) dans le cas d'une eau souterraine polluée par du PCE (pH 8), avec un ajout de fer II et d'EDTA comme agent chélatant (Northup et Cassidy, 2008). Une autre étude avec le CaO_2 a conduit à la dégradation complète du TNT dans un échantillon de sol pollué (700 mg kg^{-1}) en réacteurs fermés (3 g de sol dans 15 mL d'eau) (Arienzo, 2000).

3.3.5.2 Percarbonate de sodium

Ce composé est un nouvel oxydant prometteur (Birnstingl *et al.*, 2006 ; Ruffing *et al.*, 2009) qui se dissous progressivement, en présence d'eau, en libérant du peroxyde d'hydrogène (Équation I-6). Il peut donc être associé à du fer II pour obtenir un réactif de Fenton modifié capable de s'attaquer directement aux contaminants organiques.

Équation I-6 : Dissolution du percarbonate de sodium

$$2Na_2CO_3,3H_2O_2 \rightarrow 2\ Na_2CO_3 + 3\ H_2O_2$$

Il peut également servir à favoriser la biodégradation car la décomposition du peroxyde d'hydrogène produit de l'eau et du dioxygène. Son intérêt est d'être une source de peroxyde d'hydrogène stable avec moins de contraintes de sécurité comparé aux solutions concentrées.

Une seule étude avec le percarbonate de sodium a été effectuée jusqu'à présent (Lemaire *et al.*, 2011). Il s'agit du traitement d'un sol crayeux contaminé par des BTEX. Leur dégradation dans des échantillons de nappe pollués a été totale avec activation par du fer II. Cependant, le percarbonate activé s'est révélé inefficace avec des suspensions de craie contaminée (carbonate de calcium) en réacteurs fermés. Cela s'explique par l'effet inhibiteur des ions carbonate sur les radicaux et leur tendance à précipiter avec les ions Fe^{2+}.

3.4 Mise en œuvre sur le terrain

La mise en place d'un traitement par oxydation chimique *in situ* nécessite de définir la méthode d'introduction de l'oxydant, le programme de suivi du traitement des sols contaminés (monitoring) ainsi que le plan de sécurité du procédé (ITRC, 2005 ; Touzé *et al.*, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006).

3.4.1 Introduction de l'oxydant

L'oxydant peut être introduit par injection ou par malaxage en surface et en profondeur. La technique la plus employée, en particulier pour le traitement en zone saturée, est l'injection à partir de puits couplés ou non à des puits d'extraction. Le nombre et l'emplacement des puits d'injection est déterminé selon la géologie et l'hydrogéologie du site.

Chaque puits d'injection a un rayon d'action qui est celui de l'oxydant. Plus la décomposition est rapide, moins son rayon d'action est grand et plus le nombre de puits doit être élevé. L'injection fractionnée permet un meilleur contrôle de l'injection et une meilleure efficacité. Les paramètres d'injection à ajuster sont le débit de solution, la pression et le mode de diffusion (taille, nombre et répartition des trous). Si la vitesse de dégradation des polluants ou le transport de l'oxydant sont insuffisants, on installe des puits d'extraction qui permettent d'améliorer le transport et de recycler l'oxydant résiduel (Figure I-2).

Le malaxage s'applique aux pollutions peu profondes (< 10 m) et à la zone non saturée (Touzé *et al.*, 2005). Il s'agit de creuser la zone polluée avec une foreuse, la tarière permet l'injection de l'oxydant en solution ou sous forme solide, pendant qu'elle déstructure et mélange le sol. On a ainsi une bonne homogénéisation de la zone à traiter. Son coût reste très élevé par rapport aux autres techniques traitant les pollutions superficielles et un traitement sur site avec excavation peut être plus compétitif.

3.4.2 Suivi du traitement (monitoring)

Lors d'un traitement par oxydation chimique *in situ*, le monitoring est essentiel afin de s'assurer que les objectifs sont atteints. Cela concerne aussi bien la phase de traitement que la phase post-traitement (ITRC, 2005 ; Touzé *et al.*, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006).

Pour l'oxydant, il s'agit de contrôler sa concentration et sa dispersion dans le sol. Pour les polluants, il s'agit de contrôler leur concentration ainsi que celle de leurs sous-produits dans les trois phases du sol.

3.4.3 Plan de sécurité

Les oxydants utilisés sont classés oxydants, irritants voire corrosifs. De plus, ces réactifs ont des propriétés explosives, corrosives et inflammables sous certaines conditions. L'emploi de fortes quantités d'oxydant doit donc s'accompagner de mesures de sécurité strictes.

Les oxydants doivent être stockés et manipulés selon des protocoles adaptés indiqués par les fournisseurs. Les risques liés à leur utilisation doivent être identifiés et maîtrisés par le personnel afin de les réduire au maximum. Outre les précautions habituelles pour éviter l'inhalation de poussières et tout contact avec les yeux et la peau, il faut prendre, avec certains produits, garde aux risques d'inflammation ou d'explosion (Touzé *et al.*, 2005).

3.5 Démarche préalable du laboratoire au terrain

Le choix de l'oxydation in situ nécessite un certain nombre de conditions. Pour s'assurer du succès potentiel de l'opération, il faut que le site s'y prête et que les essais préalables au laboratoire donnent des résultats prometteurs en termes d'efficacité, rapidité et coût. La démarche globale est présentée sur la Figure I-3.

3.5.1 Caractérisation du site

Cette étape primordiale consiste à acquérir des données sur l'hydrogéologie, la contamination, la géochimie et les paramètres physico-chimiques des eaux souterraines. De plus, elle vise à obtenir des informations sur la compatibilité des oxydants avec la situation rencontrée ainsi que sur la possibilité d'effectuer un traitement ultérieur par bioremédiation. En effet, l'oxydation chimique peut plus ou moins favoriser une étape de finition par bioremédiation (Bernal-Martínez *et al.*, 2005 ; Goi *et al.*, 2006 ; Kulik *et al.*, 2006 ; Palmroth *et al.*, 2006 ; Bradley, 2007 ; Sirguey *et al.*, 2008 ; Valderrama *et al.*, 2009).

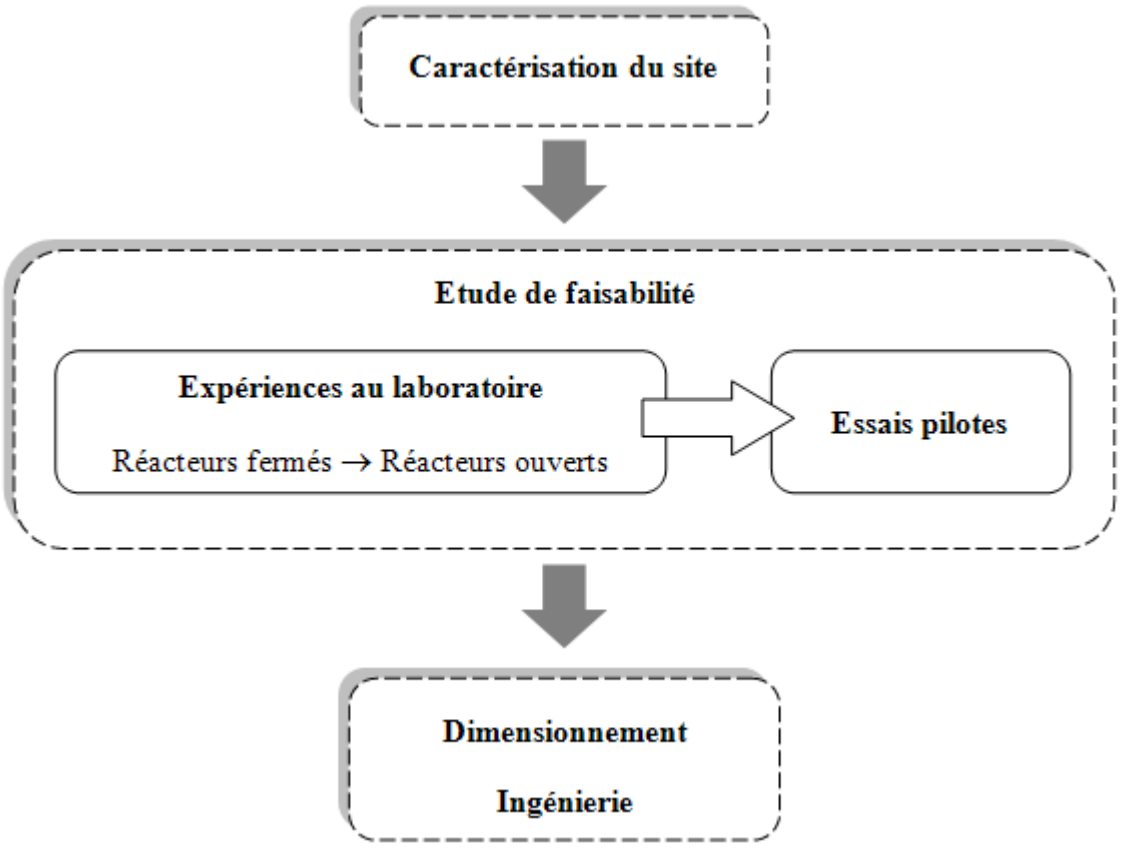


Figure I-3 : Schéma récapitulatif de la démarche préalable à la mise en œuvre de l'ISCO

3.5.2 Etude de faisabilité

3.5.2.1 Essais en laboratoire

L'objectif principal est d'étudier l'efficacité des différents oxydants sur les polluants cibles avec le sol ou l'eau à traiter. Tout d'abord, on recherche les quantités requises d'oxydant pour atteindre un certain taux de dégradation ainsi que les taux de dégradation optimum. La demande naturelle en oxydant du sol est aussi souvent estimée afin de connaitre la quantité d'oxydant consommable par d'autres composés (Siegrist *et al.*, 2001 ; Haselow *et al.*, 2003 ; Mumford *et al.*, 2005 ; Hønning *et al.*, 2007a ; Hønning *et al.*, 2007b ; Urynowicz *et al.*, 2008). Eventuellement, l'étude de la cinétique de dégradation des polluants et de l'oxydant permet d'apporter des informations importantes dans le cas du dimensionnement d'un réseau de puits d'injection. En outre, dans un sol riche en métaux, il peut être intéressant d'étudier leur mobilisation potentielle consécutive aux modifications de pH et de potentiel redox après traitement (Monahan *et al.*, 2005 ; Al *et al.*, 2006). Enfin, d'autres paramètres peuvent être étudiés comme :

- la concentration optimale de l'oxydant et d'autres réactifs,
- les produits intermédiaires formés et leur toxicité éventuelle,
- la volatilisation potentielle des polluants ou des produits,
- les impacts biogéochimiques.

Les expériences sont principalement menées en réacteurs fermés (batch) et parfois en colonne de laboratoire. Leur validité repose en grande partie sur la qualité des échantillons qui doivent être suffisamment représentatifs de la zone à traiter.

3.5.2.1.1 Demande naturelle en oxydant

Il n'existe pas de méthode normalisée pour mesurer la demande naturelle en oxydant (Touzé *et al.*, 2005). Cependant, dans le cadre d'un projet soumis à l'ASTM (American Society for Testing and Materials), un protocole a été défini avec le permanganate de sodium ou de potassium (Vella, 2005). Il consiste à mélanger une quantité connue de permanganate à une quantité connue d'eau ou de sol non pollué. Après une durée déterminée, la mesure de la concentration résiduelle en permanganate permet d'estimer la demande naturelle du sol ou de l'eau.

Les résultats peuvent être influencés par différents paramètres, notamment par la variabilité des prélèvements d'eau et de sol, la concentration initiale en oxydant et le rapport eau/sol utilisé (Huling et Pivetz, 2006).

Sa mesure n'est pas faisable pour le peroxyde d'hydrogène et elle est difficile pour l'ozone car ces deux composés se décomposent trop rapidement. Pour le persulfate de sodium, on peut adapter le protocole utilisé pour le permanganate (Vella, 2005). C'est une donnée importante pour conclure sur la faisabilité de l'oxydation chimique *in situ*.

3.5.2.1.2 Demande stœchiométrique en oxydant

La demande totale en oxydant dépend de la demande naturelle en oxydant, de la quantité d'oxydant nécessaire à la dégradation des polluants visés et de la quantité qui se décompose. La quantité d'oxydant requise pour dégrader les polluants peut se baser sur la stœchiométrie de la réaction d'oxydo-réduction (par transfert d'électrons) conduisant à la dégradation complète du polluant organique en dioxyde de carbone et en eau (demande stœchiométrique en oxydant) (De Souza e Silva *et al.*, 2009b). Le rapport stœchiométrique oxydant / polluant est facilement calculable à partir de la composition élémentaire du polluant et du nombre d'électron n_{e^-} que peut capturer une molécule d'oxydant (Équation I-7).

Équation I-7 : Stœchiométrie oxydant/polluant (S) en fonction de sa composition élémentaire

$$S = (n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 - 3n_5 - 2n_6 - n_7)/n_{e-}$$

n_1 : nombre d'atomes d'hydrogène ou de la famille des alcalins (groupe IA)
n_2 : nombre d'atomes de la famille des alcalino-terreux (groupe IIA)
n_3 : nombre d'atomes de la famille du bore (groupe IIIA)
n_4 : nombre d'atomes de carbone ou de la famille des cristallogènes (groupe IVA)
n_5 : nombre d'atomes d'azote ou de la famille des pnictogènes (groupe VA)
n_6 : nombre d'atomes d'oxygène ou de la famille des chalcogènes (groupe VIA)
n_7 : nombre d'atomes de chlore ou de la famille des halogènes (groupe VIIA)

Cette relation est basée sur le mécanisme suivi par le permanganate. Pour les autres oxydants qui impliquent des mécanismes radicalaires, la quantité calculée doit être considérée comme indicative. Par conséquent, pour évaluer la quantité requise d'oxydant, il faut effectuer des expériences en faisant varier les paramètres réactionnels (concentrations, température, pH). Pour en limiter le nombre, certains d'auteurs ont suivi la méthode des plans d'expériences pour déterminer les paramètres les plus influents ainsi que les conditions optimales (De Souza e Silva *et al.*, 2009a ; De Souza e Silva *et al.*, 2009b).

3.5.2.1.3 Expériences en réacteurs fermés

La plupart des travaux menés en réacteurs fermés visent à étudier l'efficacité ou la cinétique de dégradations des principaux polluants (COHV, BTEX, HAP, hydrocarbures) avec les oxydants usuels et éventuellement certains catalyseurs ou adjuvants (Huang *et al.*, 2001 ; Teel *et al.*, 2001 ; Watts *et al.*, 2002 ; Brown *et al.*, 2003 ; Dai, 2004 ; Liang *et al.*, 2004a, b ; Baldrian *et al.*, 2005 ; Flotron *et al.*, 2005a ; Flotron *et al.*, 2005b ; Huang *et al.*, 2005 ; Kang et Hua, 2005 ; Dahmani *et al.*, 2006 ; Kang *et al.*, 2006 ; Liang *et al.*, 2006 ; Nadim *et al.*, 2006 ; Smith *et al.*, 2006 ; Waldemer et Tratnyek, 2006 ; Liang *et al.*, 2007 ; Kao *et al.*, 2008 ; Liang *et al.*, 2008a ; De Souza e Silva *et al.*, 2009a ; De Souza e Silva *et al.*, 2009b ; Forsey *et al.*, 2010). Les expériences consistent en général à suivre la dégradation des polluants au cours du temps et éventuellement celle des oxydants, afin d'établir une loi cinétique. Pour évaluer l'efficacité d'un oxydant, on se réfère au taux d'abattement obtenu qui correspond à la fraction de polluants dégradés. Dans une moindre mesure, les travaux étudient les facteurs limitants l'efficacité de l'oxydation chimique telle que la séquestration des polluants ou bien l'impact du traitement sur les qualités et fonctions des sols (Bogan et Trbovic, 2003 ; Li et Schwartz, 2004b, a ; Sahl et Munakata-Marr, 2006 ; Sirguey *et al.*, 2008 ; Tsitonaki *et al.*, 2008 ; Villa *et al.*, 2008 ; Chen *et al.*, 2009).

3.5.2.1.4 Expériences en réacteur ouvert

Les expériences en réacteurs fermés apportent des premiers éléments de dimensionnement mais ne sont pas représentatives de la réalité. En effet, le mode de mise en contact terre/oxydant n'est pas comparable à celui mis en jeu dans le sol ou les nappes, pour lesquels le milieu poreux est fixe et les fluides circulent à un débit plus ou moins élevé. C'est pourquoi on effectue des expériences en réacteurs ouverts, qui permettent en plus d'apporter d'autres informations.

La plupart ont été menées à l'échelle du laboratoire sur des petites colonnes cylindriques ou des systèmes composés de deux panneaux rectangulaires très rapprochés (Chen *et al.*, 2001 ; Schroth *et al.*, 2001 ; MacKinnon et Thomson, 2002 ; Li et Schwartz, 2004b ; Tunnicliffe et Thomson, 2004 ; Hønning *et al.*, 2007b ; Heiderscheidt *et al.*, 2008 ; Liang et Lee, 2008 ; Liang *et al.*, 2008c ; Seol et Javandel, 2008). L'objectif principal de ces expériences est d'évaluer l'efficacité du traitement dans des conditions plus proches de la réalité et d'étudier les phénomènes de transfert.

3.5.2.1.5 Limites des essais en laboratoire

L'extrapolation des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire en vue de la conception et de la mise au point du procédé à grande échelle n'est pas forcément directe. En effet, elle est rarement linéaire en raison des grandes différences entre ces deux échelles :

- La nature géométrique de l'écoulement est complètement différente dans un réacteur ouvert ou fermé (1D ou 2D) et dans le sol (3D).
- Le volume traité au laboratoire est très inférieur à celui traité à grande échelle.
- Les effets de paroi dans les réacteurs au laboratoire n'existent pas à grande échelle.
- Le degré de mélange au laboratoire est largement supérieur que dans le sol.
- Le degré de complexité et d'hétérogénéité deviennent très importants à grande échelle.

3.5.2.2 Expériences pilote

Les expériences pilotes permettent d'obtenir les informations complémentaires indispensables au dimensionnement et à la mise au point de l'installation, tel que la disposition des puits d'injection, leur débit respectif, leur rayon d'influence et le nombre d'injection à effectuer (ESCTP, 1999 ; Jacobs et Testa, 2003 ; ITRC, 2005 ; Touzé *et al.*, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006). Ces paramètres opératoires permettent ensuite d'évaluer les coûts.

Les essais pilotes sont en général réalisés en grandeur nature mais sur une petite partie du site à traiter. Plusieurs critères sont à prendre en considération pour définir le pilote :

- L'endroit choisi doit être le plus représentatif des conditions du site. Par ailleurs, cette petite partie du site doit être disponible pour réaliser des opérations en continue.
- Il faut espacer de façon adéquate les différents puits d'injection afin d'assurer une distribution uniforme de l'oxydant sur la zone à traiter.
- La quantité d'oxydant à injecter doit être évaluée à partir de l'estimation de la quantité de polluants à traiter et de la demande naturelle en oxydant du sol.
- Des puits de contrôle doivent être installés autour de chaque point d'injection, afin de suivre la dispersion de l'oxydant. Ils devront être dans le sens de l'écoulement des eaux souterraines par rapport aux puits d'injection.

L'application de cette technique est toujours réalisée au cas par cas. En effet, la réussite de l'opération de traitement tient surtout à la conception sur mesure de l'installation, qui doit prendre en compte un nombre considérable de paramètres spécifiques du site à traiter. Plusieurs travaux à l'échelle pilote ou à grande échelle ont été menés pour traiter des sols pollués avec des COHV, du MTBE ou des hydrocarbures (Schnarr *et al.*, 1998 ; Cho, 2002 ; Dey, 2002 ; Kakarla, 2002 ; Werner, 2003 ; Ferguson *et al.*, 2004 ; Cadorette *et al.*, 2005 ; Rasmussen *et al.*, 2005 ; Kauffman *et al.*, 2006 ; Ko et Ji, 2007).

3.5.3 Dimensionnement, ingénierie

La durée de traitement et la quantité d'oxydant nécessaire pour traiter une masse de polluant donnée sont basées sur les résultats des expériences en laboratoire et pilote. Ces informations permettent ensuite de dimensionner l'opération de traitement en fonction de la localisation de la pollution, de son étendue et des caractéristiques du sol comme, par exemple, sa porosité, sa perméabilité et sa demande naturelle en oxydant (Jacobs et Testa, 2003 ; ITRC, 2005 ; Touzé *et al.*, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006). Les éléments dimensionnés sont :

- le réseau d'injection : nombre, localisation et moyen d'injection (en général : puits),
- les paramètres d'injection : débit, pression (éventuellement fonction de la profondeur),
- le plan d'injection : définition de la séquence d'injection,
- le volume et la concentration de(s) solution(s) de réactif à injecter,
- les dispositifs de sécurité et le monitoring (suivi, maintenance et démantèlement).

4 Traitement des HAP par oxydation chimique

Les expériences de traitement des HAP par oxydation chimique, à l'échelle du laboratoire, ont été jusqu'à présent presque toutes effectuées en réacteurs fermés. L'objectif des recherches était d'évaluer et améliorer son potentiel (taux d'abattement, cinétique de dégradation) dans des conditions optimales de réaction (agitation, température, pH parfois, *etc*.).

4.1 Traitement d'eaux contaminées

L'ensemble des études réalisées avec des échantillons d'eaux contaminées montre que l'oxydation chimique est capable de dégrader complètement les HAP avec tous les oxydants usuels, en quelques jours voire en quelques minutes seulement avec certains catalyseurs.

4.1.1 Avec le peroxyde d'hydrogène ou le réactif de Fenton

De nombreux travaux ont été effectués avec le peroxyde d'hydrogène et en particulier le réactif de Fenton (Rivas, 2006). Les quantités de peroxyde d'hydrogène utilisées étaient comprises entre 2 et 100 fois la demande stœchiométrique en oxydant (Tableau I-12). Le réactif de Fenton est très efficace à pH 3 (Flotron *et al.*, 2005a ; Flotron *et al.*, 2005b) cependant à pH naturel, proche de 7, la précipitation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} empêche son activation. C'est pourquoi, des travaux ont été réalisés afin de trouver des agents chélatants capable de maintenir le fer en solution sous une forme active (Baldrian *et al.*, 2005). En parallèle, ils ont aussi testé des sels de cuivre ou de cobalt, couplés aux différents agents chélatants étudiés. D'autres travaux ont cherché à activer différemment le peroxyde d'hydrogène et améliorer les cinétiques de dégradation des HAP. Par exemple, le couplage avec l'ozone ou des radiations UV (254 nm) permet d'atteindre une dégradation complète des HAP en quelques minutes (Beltran *et al.*, 1996a, b ; Rivas *et al.*, 2000).

Enfin, les différents auteurs ont remarqué que les HAP n'étaient pas tous dégradés à la même vitesse bien que les radicaux hydroxyles, générés par la réaction, soient considérés comme non spécifiques (Flotron *et al.*, 2005a ; Flotron *et al.*, 2005b). Par exemple, le benzo(a)pyrène est plus vite dégradé que le fluoranthène et encore plus vite que benzo(b)fluoranthène. Le nombre de cycles aromatiques ou non aromatiques mais aussi leur agencement semblent influer sur la vitesse de dégradation des HAP. Cela est cohérent avec le mécanisme d'attaque des radicaux hydroxyles par substitution aromatique électrophile (Flotron *et al.*, 2005a).

4.1.2 Avec le permanganate

Les travaux de Forsey ont montré que le permanganate était capable de traiter complètement des eaux contaminées avec de nombreux HAP (naphtalène, phénanthrène, chrysène, pyrène, anthracène, acénaphtène) et certains dérivées (carbazole, 1-methylnaphthalène, 2-methylnaphthalène) à température ambiante (Forsey, 2004 ; Forsey *et al.*, 2010). Cependant, de forts excès de permanganate ont été utilisés (compris entre 500 et 5 000 fois la demande stœchiométrique). Le mécanisme d'action semble être une attaque aromatique électrophile et l'auteur a montré que la vitesse de dégradation augmentait avec le nombre de cycles en raison de la diminution de l'énergie des liaisons (abaissement de l'aromaticité) des cycles. La bonne corrélation entre le potentiel d'ionisation des HAP et leur vitesse de dégradation lui a permis de confirmer ce résultat.

4.1.3 Avec le persulfate

Une étude a montré que le persulfate était capable de traiter complètement une eau contaminée avec du benzo(a)pyrène et du phénanthrène, sans que son activation soit nécessaire, après 6 j de réaction (Nadim *et al.*, 2006). Cependant, un très large excès de persulfate a été appliqué (environ 1 800 la demande stœchiométrique en oxydant). L'activation du persulfate par la température (40 °C) ou par du fer II, chélaté avec de l'EDTA, permet d'avoir une dégradation complète plus rapide (jusqu'à moins d'un jour), mais elle accélère et augmente la consommation du persulfate.

4.2 Traitement de sédiments/sols contaminés

Les résultats de traitement de matrices solides contaminées par des HAP, par oxydation chimique, se sont avérés nettement plus contrastés. En effet, ces travaux ont démontré que son efficacité était très dépendante des propriétés physico-chimiques de la matrice à traiter (quantité et qualité de la matière organique, contenu minéral, porosité, *etc.*), de la disponibilité des HAP (sorption ou séquestration) et de la qualité de distribution des réactifs (système fermé agité / système ouvert non agité).

4.2.1 Avec le peroxyde d'hydrogène ou le réactif de Fenton

Les travaux effectués en réacteurs fermés agités (Tableau I-12), sur des terres contaminées artificiellement au laboratoire, ont montré que le réactif de Fenton était très efficace (80 à 100% d'abattement) mais nécessitait des doses d'oxydant élevées voire extrêmement élevées (50 à 10 000 fois la demande stœchiométrique en oxydant) (Watts *et al.*, 2002 ; Bogan et Trbovic, 2003 ; De Souza e Silva *et al.*, 2009b).

Une de ces études, a démontré statistiquement en suivant la méthode des plan d'expériences, que le paramètre le plus influent était le temps de réaction, suivi par l'exposition à un rayonnement UV (photo Fenton), puis la concentration en fer II et pour finir la dose d'oxydant et le pH (De Souza e Silva *et al.*, 2009b). L'efficacité de l'oxydation chimique dépend donc de nombreux paramètres réactionnels sans compter l'influence des caractéristiques de la matrice solide, des HAP présents et du système de traitement.

Le travail de Bogan et Trbovic a démontré l'impact considérable de la porosité, de la quantité et de la nature de la matière organique ainsi que de la séquestration des HAP sur l'efficacité de l'oxydation chimique (Bogan et Trbovic, 2003). Pour cela, ils ont utilisé 6 sols contrastés (teneur en carbone organique, en acide humique, acide fulvique, humine, porosité, surface spécifique), contaminés artificiellement au laboratoire avec un goudron de houille puis « vieillis » plus ou moins longtemps afin de faire varier la séquestration des HAP. Ces résultats indiquent un impact négatif majeur de la teneur en carbone organique lorsqu'elle est supérieure à 5%. Cela est cohérent puisque la matière organique est à l'origine de la forte sorption des HAP (faible disponibilité) et de la consommation parasite de l'oxydant (demande naturelle en oxydant). Lorsqu'elle est inférieure à 5%, l'oxydation chimique a surtout été défavorisée dans les sols avec une grande microporosité et une teneur en humine élevée. Les auteurs ont remarqué alors que le temps de « vieillissement » aggravait cette tendance, qui était d'ailleurs plus marquée pour les HAP légers. Cela correspond au processus de diffusion (séquestration) des HAP dans les microporosités, en particulier dans la structure rigide de l'humine (vitreuse), qui s'accentue avec le temps et qui touche davantage les HAP légers (diffusant plus rapidement et ayant plus facilement accès aux micropores en raison de leur encombrement stérique).

Pour les matrices portant une contamination ancienne, l'oxydation chimique est généralement limitée par la disponibilité des HAP et les taux de dégradation dépassent rarement 80% (Flotron *et al.*, 2005a ; Flotron *et al.*, 2005b ; Jonsson *et al.*, 2006 ; Alderman *et al.*, 2007 ; Ferrarese *et al.*, 2008 ; Andreottola *et al.*, 2009 ; Gryzenia *et al.*, 2009 ; Valderrama *et al.*, 2009). Les travaux de Flotron (Flotron, 2004) indiquent également une compétition entre les HAP et les autres composés organiques. En effet, l'ajout de solvants organiques (méthanol, éthanol ou acétonitrile) afin d'améliorer la désorption des HAP, a diminué les taux d'abattement. Finalement, quelles que soient les conditions appliquées (jusqu'à 75 fois la DSO, rapport molaire $[H_2O_2]$:$[Fe^{2+}]$ entre 0 et 10, pH entre 3 et 7), le taux global d'abattement des HAP est resté inférieur à 80% avec des sédiments faiblement contaminés (environ 2 mg kg^{-1}). Cependant, les résultats sont très contrastés entre les différents sols et sédiments anciennement contaminés puisque les taux d'abattement peuvent atteindre 95% (Ferrarese *et al.*, 2008). Il s'agissait de sédiments beaucoup plus contaminés (environ 3 000 mg kg^{-1}) et dont la fraction de HAP disponible était certainement très élevée. Quoiqu'il en soit, la plupart des expériences sont réalisées en réacteurs fermés agités, où le contact entre les réactifs et les polluants est nettement favorisé comparé aux conditions réelles à l'échelle du terrain.

Certaines contributions ont montré que les HAP lourds étaient moins bien dégradés par oxydation chimique mais cela dépend fortement de leur localisation au sein de la matrice poreuse et des interactions avec la matière organique (Jonsson *et al.*, 2006 ; Gryzenia *et al.*, 2009). Ainsi, certains auteurs n'ont pas vu de différence (Alderman *et al.*, 2007 ; Ferrarese *et al.*, 2008) tandis que d'autres ont constaté l'inverse : HAP légers plus récalcitrants (probablement plus séquestrés). Enfin, en raison de la faible disponibilité des HAP dans les sols et sédiments anciennement contaminés et de la compétition possible avec la matière organique, les doses d'oxydant utilisées sont parfois extrêmement élevées (10 à 10 000 fois la DSO). Cependant, les études montrent que la dégradation n'est presque jamais complète quelle que soit la dose d'oxydant utilisée. Cela met en évidence l'existence d'une fraction de HAP très séquestrés voire encapsulés. C'est pour cette raison, que plusieurs auteurs ont cherché à coupler l'oxydation chimique et la biodégradation afin d'améliorer le traitement des sols et sédiments anciennement contaminés (Palmroth *et al.*, 2006 ; Valderrama *et al.*, 2009). Cela est possible avec le peroxyde d'hydrogène et le réactif de Fenton car ils libèrent beaucoup de dioxygène, qui va favoriser ensuite la biodégradation aérobie des HAP. Cependant, il ne faut pas que la concentration ou la dose de peroxyde d'hydrogène soient trop élevées car l'impact biologique serait trop important.

4.2.2 Avec le permanganate

Quelques études ont été menées avec le permanganate en réacteurs fermés et une suspension de terre (rapport massique eau/sol entre 2 et 3, Tableau I-12). La dégradation complète des HAP a pu être atteinte (40 à 100% d'abattement) avec une terre agricole contaminée au laboratoire, des doses raisonnables d'oxydant (0,5 à 2 fois la DSO) et une durée comprise entre 12 et 72 h (De Souza e Silva *et al.*, 2009a). Ces travaux, menés suivant la méthode des plans d'expériences, ont démontré que le taux d'abattement augmentait significativement avec la dose d'oxydant et la durée du traitement. Par ailleurs, les auteurs ont constaté que le pyrène (4 cycles) était plus récalcitrant que le phénanthrène (3 cycles). Ces résultats sont en désaccord avec ceux présentés par Forsey dans le cas d'eaux contaminées (Forsey, 2004 ; Forsey *et al.*, 2010). Ce phénomène est probablement dû à la plus forte sorption des HAP lourds sur la matière organique de la terre agricole. En effet, ils possèdent une plus grande affinité pour les phases lipophiles (K_{ow}) et le carbone organique (K_{oc}) que les HAP légers.

Une autre étude, effectuée sur une terre contaminée au laboratoire avec du naphtalène et du phénanthrène, s'est concentrée sur leur cinétiques d'adsorption et de désorption avant et après traitement (Chen *et al.*, 2009). Après 48 h, 60 à 80% des HAP ont été dégradés avec des doses élevées (16 à 80 fois la DSO). Pour expliquer, ces taux d'abattement limités, les auteurs ont mis en cause la forte sorption des HAP et la compétition possible avec la matière organique. L'étude des cinétiques d'adsorption et de désorption a mis en évidence différentes fractions de matière organique : une fraction non disponible, non oxydable et qui n'adsorbe pas les HAP, une fraction qui retient fortement les HAP (forte sorption ou séquestration) et une dernière qui retient moins les HAP. L'oxydation chimique semble attaqué uniquement la fraction des HAP disponible (en phase aqueuse) ou peu retenue par la matière organique.

Enfin, des expériences ont été menées sur une terre anciennement contaminée (Brown *et al.*, 2003). Avec des doses modérées d'oxydant (jusqu'à 4 fois la DSO), 10 à 70% des différents HAP sont dégradés après 30 min de traitement. Les résultats obtenus confirment une plus faible disponibilité des HAP liée au vieillissement de la pollution. De plus, il existe une nette différence entre des HAP qui peut être liée selon les auteurs à la structure des HAP (nombre de double liaison « pure », de cycle aromatique et de double liaison « partagé »). Leur structure détermine alors leur difficulté à être dégradé (stabilité) mais aussi leur disponibilité en raison de leur sorption ou séquestration plus ou moins intenses (affinité pour la matière organique, solubilité, encombrement stérique, diffusivité, *etc.*).

4.2.3 Avec le persulfate

Quelques études ont été effectuées avec le persulfate pour traiter des échantillons contaminés par des HAP (Nadim *et al.*, 2006 ; Ferrarese *et al.*, 2008 ; Andreottola *et al.*, 2009 ; Gryzenia *et al.*, 2009 ; Richardson *et al.*, 2011). Les résultats sont très variables (0 à 100% d'abattement) en fonction du niveau de contamination (10 à 3 000 mg kg^{-1}), du vieillissement, des propriétés de la matrice traitée (sol/sédiment), de la dose d'oxydant (0,5 à 50 fois la DSO) et du type de réacteur utilisé (Tableau I-12). Le persulfate a parfois été activé en augmentant la température (environ 40 °C), en ajoutant du fer II couplé à un agent chélatant (EDTA) ou en le mélangeant avec du peroxyde d'hydrogène. La plupart des études ont été réalisés en réacteurs fermés agités sur des suspensions de sols ou sédiments contaminés. Elles conduisent aux mêmes conclusions qu'avec les deux oxydants précédents, en particulier la limitation de l'oxydation chimique par la faible disponibilité des HAP. Enfin, une étude menée en colonne a montré que les taux d'abattement obtenus étaient négligeables par rapport à ceux obtenus dans les mêmes conditions en batch (50% d'abattement) (Richardson *et al.*, 2011). Elle met en évidence le rôle majeur du mélange et donc de la qualité du contact entre l'oxydant et les polluants. Par ailleurs, elle a montré que le persulfate, en quantité raisonnable (2 fois la DSO) est compatible avec un traitement ultérieur par biodégradation car son impact sur les fonctions biologiques du sol traité est élevé mais seulement temporaire.

Tableau I-12 : Synthèse des résultats bibliographiques sur les expériences de traitement de HAP par oxydation chimique

Référence	Oxydant	Système	Matrice traitée	Teneur en 16 HAP (mg L^{-1} ou mg kg^{-1})	Teneur en carbone organique (g kg^{-1})	Granulométrie	Dose d'oxydant (x DSO)	Abattement (%)	Observations
(Baldrian *et al.*, 2005)	Réactif de Fenton	Batch	Eau contaminée au laboratoire	BaP : 33 Flua : 33 Ant : 33	-	-	5,5	20 à 100	Etude de différentes associations métal - agent chélatant
(Bogan et Trbovic, 2003)	Réactif de Fenton	Batch	Six terres contrastées contaminées au laboratoire	115	23 à 243	Sables : 25 à 73% Limons : 11 à 47% Argiles : 11 à 28%	70	20 à 80	Influence du vieillissement et des caractéristiques de la terre
(De Souza e Silva *et al.*, 2009b)	Réactif de Fenton	Batch	Terre agricole contaminée au laboratoire	Phe : 700 Pyr : 0 à 1400	8,8	tamisée à 2 mm	50 à 530	30 à 100	Influence des paramètres réactionnels (plan d'expériences)
(Flotron, 2004) (Flotron *et al.*, 2005a) (Flotron *et al.*, 2005b)	Réactif de Fenton	Batch	Eau polluée et boues d'épuration	BaP : 0,08 Flua : 0,08 BbF : 0,08	-	-	Eau : 7,5 Terre : 75 à 2100	Eau : 100 Terre : 40 à 100	Etude cinétique, influence des paramètres réactionnels, usage de tensioactifs
(Valderrama *et al.*, 2009)	Réactif de Fenton	Batch	Terre polluée âgée	1200	15	tamisée à 2 mm	30 à 180	40 à 80	Stabilisation du peroxyde d'hydrogène, couplage avec la biodégradation
(Watts *et al.*, 2002)	Réactif de Fenton	Batch	Terre agricole contaminée au laboratoire	BaP : 25	1,1	Sables : 20,4% Limons : 60,8% Argiles : 18,8%	60 à 30000	50 à 80	Influence des paramètres réactionnels
(Brown *et al.*, 2003)	Permanganate	Batch	Terre polluée âgée	730	13	tamisée à 2 mm	4	50 à 70	Etude cinétique, Influence de la structure aromatique des HAP

Référence	Oxydant	Système	Matrice traitée	Teneur en 16 HAP (mg L^{-1} ou mg kg^{-1})	Teneur en carbone organique (g kg^{-1})	Granulométrie	Dose d'oxydant (x DSO)	Abattement (%)	Observations
(Chen *et al.*, 2009)	Permanganate	Batch	Terre contaminée au laboratoire	Naph : 20 Phe : 27	4,3 à 28,7	tamisée à 1 mm	17 à 85	60 à 80	Etude cinétique de la sorption/désorption des HAP
(De Souza e Silva *et al.*, 2009a)	Permanganate	Batch	Terre agricole contaminée au laboratoire	Phe : 700 Pyr : 0 à 1400	8,8	tamisée à 2 mm	0,5 à 2	40 à 100	Influence des paramètres réactionnels (plan d'expériences)
(Forsey, 2004) (Forsey *et al.*, 2010)	Permanganate	Batch et colonne	Eau et sable contaminées au laboratoire	0,05 à 0,8	-	-	500 à 5000	100	Etude cinétique, Influence de la structure aromatique des HAP
(Nadim *et al.*, 2006)	Persulfate activé	Batch	Eau contaminée au laboratoire et terre polluée âgée	Eau : 0,06 Terre : 10	-	-	40	Eau : 100 Terre : 75 à 100	Etude de l'efficacité du persulfate en fonction du mode d'activation
(Richardson *et al.*, 2011)	Persulfate activé	Batch et Colonne	Terre polluée âgée	300	83	tamisée à 10 mm	2	Batch : 50 Colonne : < 10	Etude de l'impact du persulfate sur l'activité biologique
(Alderman *et al.*, 2007)	Peroxyde d'hydrogène + Acide acétique	Batch	Terre polluée âgée	2000 à 3000	110 à 185	34,2% > 850 µm 37,2% < 75 µm	25 à 75	25 à 50	Etude de l'efficacité à petite et grande échelle (x 30)
(Andreottola *et al.*, 2009)	Réactif de Fenton Persulfate activé	Batch	Sédiments pollués anciens	60	42	8% > 600 µm 55,5% < 63 µm	H_2O_2 : 2 à 4 Persulfate : 0,3	45 à 70	Etude de l'efficacité des oxydants, effet de l'activation ou de l'ajout d'agents chélatants
(Beltran *et al.*, 1996a) (Beltran *et al.*, 1996b)	Peroxyde d'hydrogène Ozone UV	Batch	Eau contaminée au laboratoire	Phe : 0,3 et 0,6 Ace : 2,5 Fluo : 0,9	-	-	70 à 500	100	Etude cinétique et des mécanismes réactionnels

Référence	Oxydant	Système	Matrice traitée	Teneur en 16 HAP (mg L^{-1} ou mg kg^{-1})	Teneur en carbone organique (g kg^{-1})	Granulométrie	Dose d'oxydant (x DSO)	Abattement (%)	Observations
(Fang et Barcelona, 2003)	Peroxyde d'hydrogène + Peroxydase de raifort	Batch	Eau contaminée au laboratoire	Naph : 0,9	-	-	2,5 à 100	20 à 60	Etude cinétique, influence d'une enzyme
(Ferrarese *et al.*, 2008)	Réactif de Fenton Persulfate activé Permanganate	Batch	Sédiments pollués anciens	2 800	29 à 175	-	6	80 à 95	Comparaison de l'efficacité des oxydants
(Gryzenia *et al.*, 2009)	Réactif de Fenton Persulfate activé Peroxyde de calcium	Batch	Terre polluée âgée	21420	1	tamisée à 2 mm	0,15 à 1	40 à 100	Analyse de la formation de biotensioactifs pendant l'oxydation chimique, effet sur le traitement des HAP
(Jonsson *et al.*, 2006)	Réactif de Fenton Ozone	Batch	Terre polluée âgée et contaminée au laboratoire	150 à 9300	-	tamisée à 2 mm	200 à 27000	10 à 90	Influence de l'âge de la pollution, Effet de la taille des HAP et des propriétés de la terre
(Kraus *et al.*, 1999)	Peroxyde d'hydrogène + Peroxydase de soja	Batch	Eau contaminée au laboratoire	1,25 à 7,5	-	-	0,8 à 5	100	Etude cinétique et des mécanismes réactionnels, influence d'une enzyme
(Rivas *et al.*, 2000)	Peroxyde d'hydrogène Ozone UV	Batch	Eau contaminée au laboratoire	2,6	-	-	100	90 à 100	Etude cinétique et des mécanismes réactionnels, analyse des sous-produits

5 Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence les propriétés des HAP et ses interactions avec le sol qui peuvent avoir une grande influence sur les performances du traitement par oxydation chimique *in situ*. Par ailleurs, elle a permis d'identifier les facteurs clés de réussite de ce type de traitement et les nombreux critères de sélection des oxydants et des autres paramètres déterminants de ce procédé. En effet, ses performances dépendent de nombreuses caractéristiques du site à traiter et de la conception sur mesure du traitement. En particulier, la faible disponibilité des HAP dans les sols anciennement contaminés, comme ceux des friches industrielles, est à prendre en considération car elle peut être un facteur limitant pour l'oxydation chimique. Pour cela, de nombreuses expériences ont été menées en réacteurs fermés agités puis en systèmes ouverts afin d'optimiser l'efficacité du traitement puis analyser les principaux facteurs limitants. C'est l'objet des chapitres suivants après le deuxième consacré aux matériels et méthodes utilisés en commun lors de ces expériences.

La démarche suivie dans ce travail est présentée sur la Figure I-4. Nous allons étudier l'oxydation de l'échelle du laboratoire (en réacteurs fermés et ouverts) à celle du pilote. Ceci nous mènera à l'analyse des facteurs limitants.

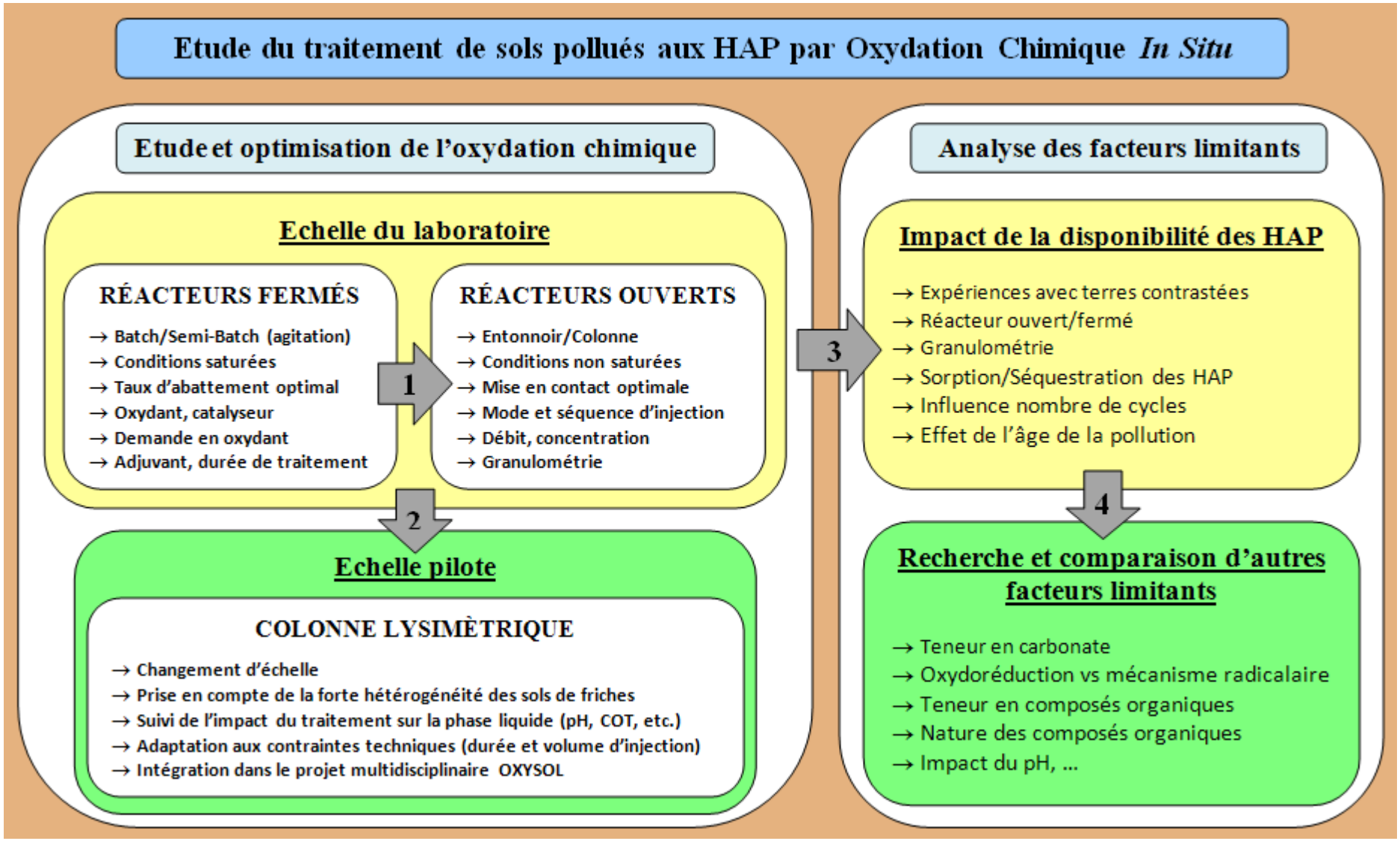


Figure I-4 : Schéma présentant la méthodologie suivie dans le cadre de ce travail

Chapitre II : Matériels et Méthodes

1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de rassembler et présenter les matériels et méthodes communs aux expériences réalisées, auxquels il sera fait référence tout au long de ce mémoire, ainsi que les méthodes analytiques utilisées.

L'étude du traitement de terres contaminées aux HAP par oxydation chimique a nécessité de conduire des expériences de l'échelle du laboratoire à l'échelle pilote avec les différents oxydants usuels et adjuvants possibles. Par ailleurs, il a fallu mettre au point une méthode d'analyse des HAP en phase solide ou liquide afin d'évaluer l'efficacité du traitement ainsi que le suivi d'autres paramètres pour évaluer l'impact du traitement (Oxydant résiduel, COT, taux d'extrait organique, pH).

Trois terres différentes, aux propriétés contrastées, ont été utilisées pour étudier les performances de l'oxydation chimique *in situ* : deux échantillons de terres polluées provenant de deux friches métallurgiques lorraines et un échantillon de terre agricole artificiellement polluée au laboratoire.

Tout d'abord, les produits chimiques et les trois types de terres sont présentés. La notion de dose d'oxydant de référence est ensuite introduite afin d'expliquer sur quelle base a été comparée l'efficacité des oxydants. Enfin, les différentes méthodes analytiques sont exposées.

2 Matériels

2.1 Produits chimiques

Quatre oxydants ont été utilisés : le permanganate de potassium, le peroxyde d'hydrogène catalysé par du sulfate de fer II (réactif de Fenton), le percarbonate de sodium et le persulfate de sodium ou de potassium. Les autres réactifs étaient l'acide citrique, l'hydroxypropyl-beta-cyclodextrine et le carbonate de sodium. Pour l'extraction par ASE (3.4.2) des HAP contenus dans les échantillons de terre, nous avons utilisé un mélange équivolumique de dichlorométhane et d'acétone de qualité HPLC, du florisil® et de sulfate de sodium anhydre. Pour les échantillons en phase aqueuse, seul du dichlorométhane a été employé. Enfin, un gradient d'acétonitrile et d'eau a été utilisé comme phase mobile pour l'analyse de l'extrait par CLHP, ainsi qu'un mélange standard des 16 HAP US EPA pour l'étalonnage.

La contamination au laboratoire de terre non-polluée (2.2.2) a nécessité l'usage de chloroforme et de deux HAP modèles : le phénanthrène et le pyrène.

Tableau II-1 : Références des produits chimiques utilisés

	Nom	Fournisseur	Description
Oxydants	Percarbonate de sodium	Solvay Chemicals	OXIPER® S-131
	Permanganate de potassium	Fluka Chemika	> 99%
	Peroxyde d'hydrogène	VWR BDH Prolabo	50% GPR Rectapur®
	Persulfate de potassium	Acros Organics	> 99% for analysis
	Persulfate de sodium	Merck	> 99% for analysis Emsure®
Solvants organiques	Acétone	VWR BDH Prolabo	HiperSolv for HPLC
	Acétonitrile	Carlo Erba	for HPLC PLUS Gradient
	Chloroforme	Carlo Erba	RPE ISO for analysis
	Dichlorométhane	Acros Organics	for HPLC
Acides	Acide citrique monohydraté	Prolabo	> 99% Rectapur®
	Acide phosphorique	Prolabo	84% Rectapur®
	Acide sulfurique	Sigma Aldrich	95-97%
Autres composés minéraux	Carbonate de sodium	Prolabo	Rectapur®
	Florisil®	Alfa Aesar	100-200 mesh
	Sulfate de fer II heptahydraté	VWR BDH Prolabo	GPR Rectapur®
	Sulfate de sodium anhydre	Merck	pour analyse
Autres composés organiques	16 HAP Standard	Dr. Ehrenstorfer	PAH-Mix 9, 100 mg L^{-1}
	Hydroxypropyl-Beta-Cyclodextrine	Molekula	-
	Phénanthrène	Fluka Chemika	> 98%
	Pyrène	Fluka Chemika	> 97%

Enfin, le dosage des oxydants en phase liquide par titrage colorimétrique (3.6.2) a requis l'utilisation d'acide sulfurique et phosphorique concentrés. Les références des produits chimiques utilisés sont rassemblées dans le Tableau II-1.

2.2 Echantillons de terre

On a travaillé avec deux échantillons de terre polluée provenant de friches métallurgiques lorraines, notées TNM et TH et un échantillon de terre agricole non polluée, notée TCh.

La terre TNM a été choisie comme référence dans le cadre de ma thèse et plus largement dans le cadre du projet OXYSOL. Elle a été utilisée pour les expériences de sélection des oxydants, la mise au point de l'oxydation chimique au laboratoire et son application à l'échelle du lysimètre. Les deux autres terres ont ensuite été utilisées pour comparer et mettre en évidence les paramètres physico-chimiques qui limitent le potentiel de l'oxydation chimique.

Il aurait été intéressant de disposer d'échantillons de terres non polluées correspondant aux deux friches métallurgiques lorraines. En effet, nous aurions pu ainsi mesurer la demande naturelle en oxydant, c'est-à-dire la part d'oxydant qui peut être consommée par les composés autres que les HAP. De plus cela aurait permis d'étudier séparément l'influence des caractéristiques physico-chimiques de la terre (teneur en carbone organique, en carbonate, pH, surface spécifique, porosité, etc.) sur l'efficacité de l'oxydation chimique. Cependant, il n'a pas été possible de collecter des échantillons similaires non polluées. Par ailleurs, il n'y a pas de technique à notre connaissance qui permette d'enlever uniquement les HAP des échantillons pollués sans trop modifier leurs caractéristiques physico-chimiques.

2.2.1 Terres polluées (TNM et TH)

2.2.1.1 Description et historique des sites de prélèvement

Les terres polluées proviennent de deux anciens sites industriels situés en Meurthe-et-Moselle (Figure II-1). Elles ont été fournies au GISFI par la société AMREF.

La terre TNM provient d'un site industriel situé à Neuves-Maisons, qui s'est développé lors de la révolution industrielle pour produire initialement du coke (Figure II-1). Le premier haut fourneau a été construit en 1874, suivi d'un second en 1882 et de deux autres en 1898. A partir de 1902, l'activité du site s'est diversifiée et plusieurs installations ont été implantées (aciéries, laminoirs, centrale électrique et trois nouveaux hauts fourneaux). En 1929, deux ans avant l'arrêt des deux premiers fourneaux, le site produisait annuellement environ 8 M t de fonte et près de 10 M t d'acier. La cokerie a été arrêtée en 1983 et les activités ont été recentrées sur la production de bobines de fil d'acier (Figure II-2).

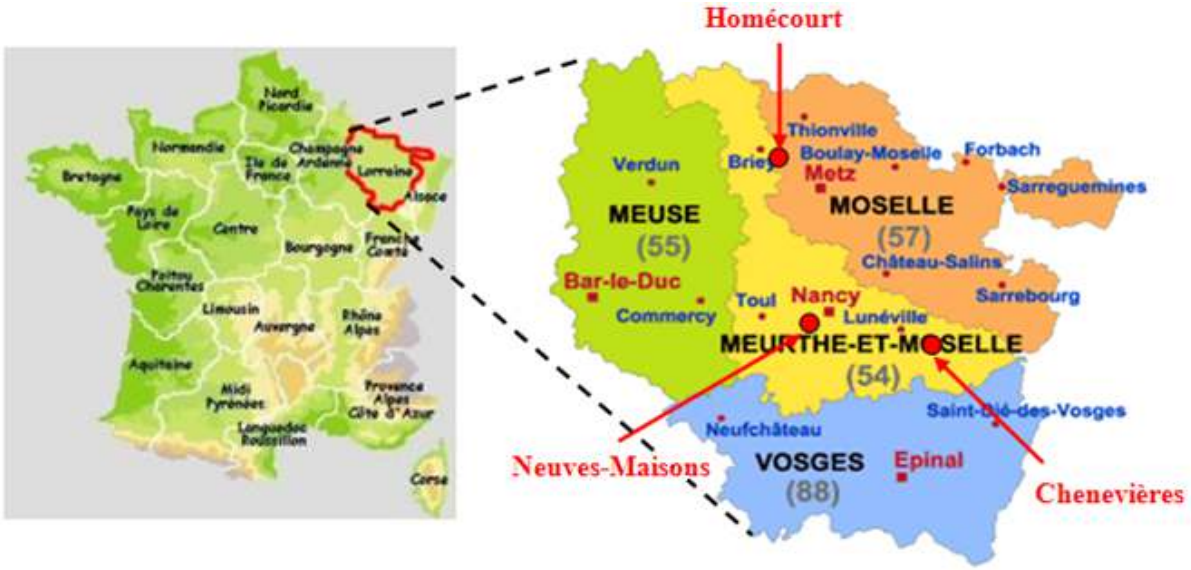


Figure II-1 : Localisation des sites de prélèvements des trois échantillons de terres utilisés

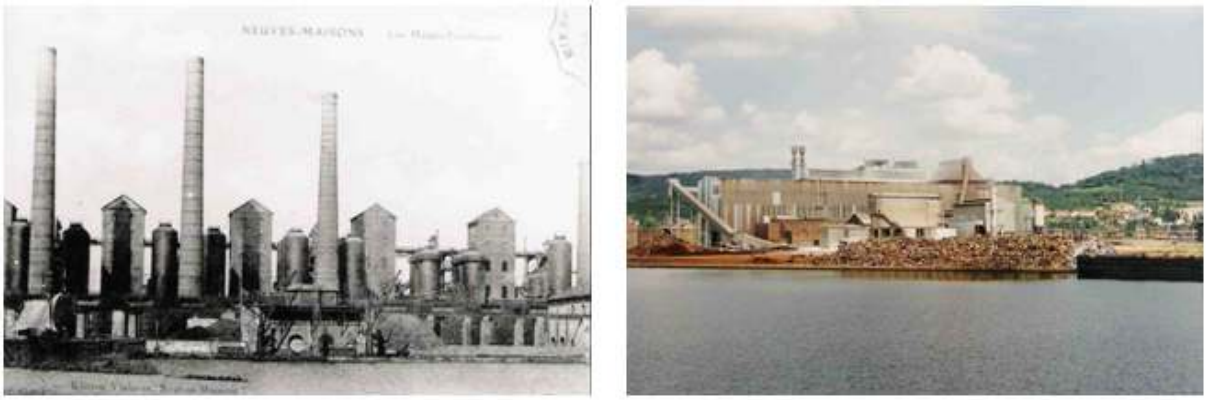


Figure II-2 : Anciens hauts fourneaux et usine métallurgique actuelle de Neuves-Maisons

La terre TH provient du site d'Homécourt (Figure II-1). La première cokerie y a été mise en service en 1922. Elle comprenait deux batteries de 70 fours à coke et produisait 270 000 t de coke par an. Un gazomètre a été construit en 1934, et, dans les années 1950, la production était de 350 000 t de coke par an. En 1962, une seconde cokerie, composée de 4 batteries de 21 fours, a été construite sur les fondations de la première. Elle produisait 450 000 t de coke par an et 220 millions de m^3 de gaz par an (Figure II-3). Finalement, la cokerie a cessé ses activités en 1981 et a été démantelée entre 1984 et 1985. A partir de 2001, le GISFI y a implanté sa station expérimentale qui comporte des laboratoires, des bureaux, un hall pilote ainsi que de nombreuses parcelles et colonnes lysimétriques (Figure II-4, Figure II-5 et Figure II-6).

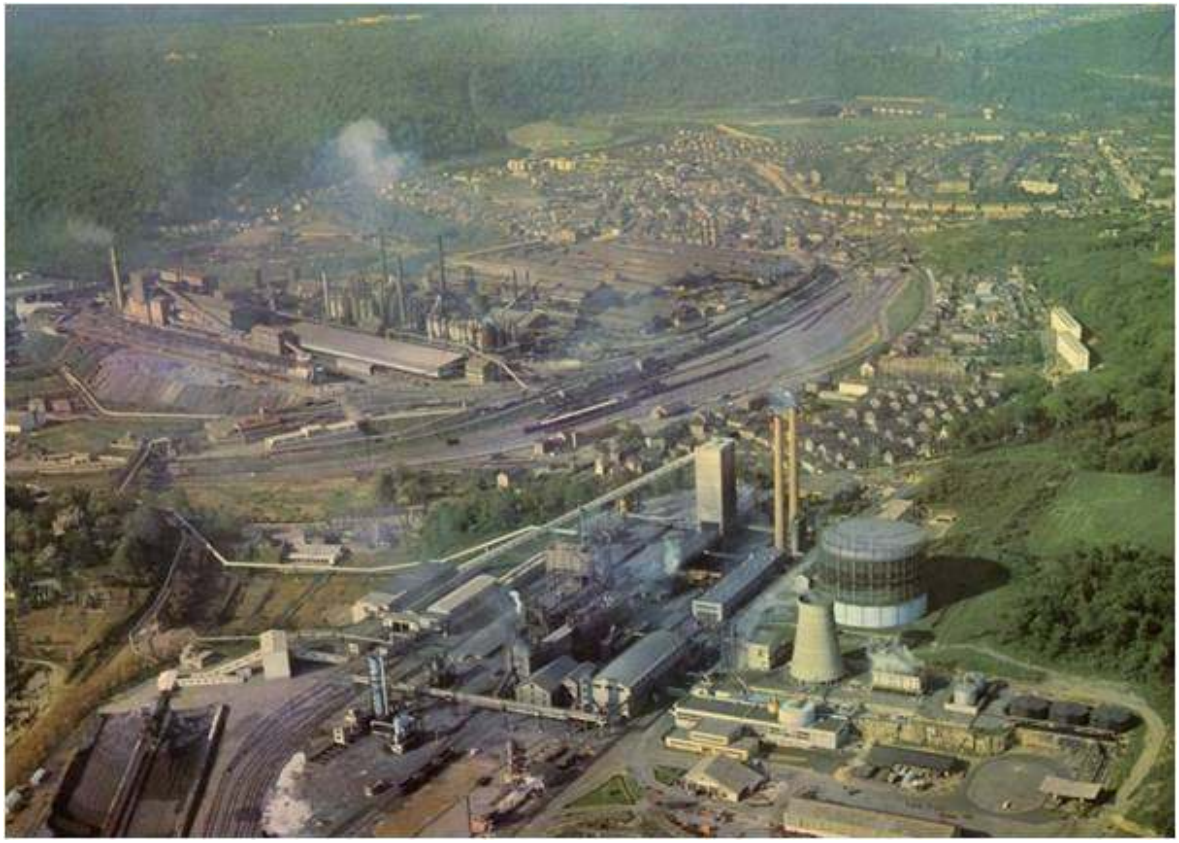


Figure II-3 : Ancienne cokerie d'Homécourt

Figure II-4 : Friche industrielle d'Homécourt occupée par la station expérimentale du GISFI

Figure II-5 : Parcelles lysimétriques de la station expérimentale du GISFI

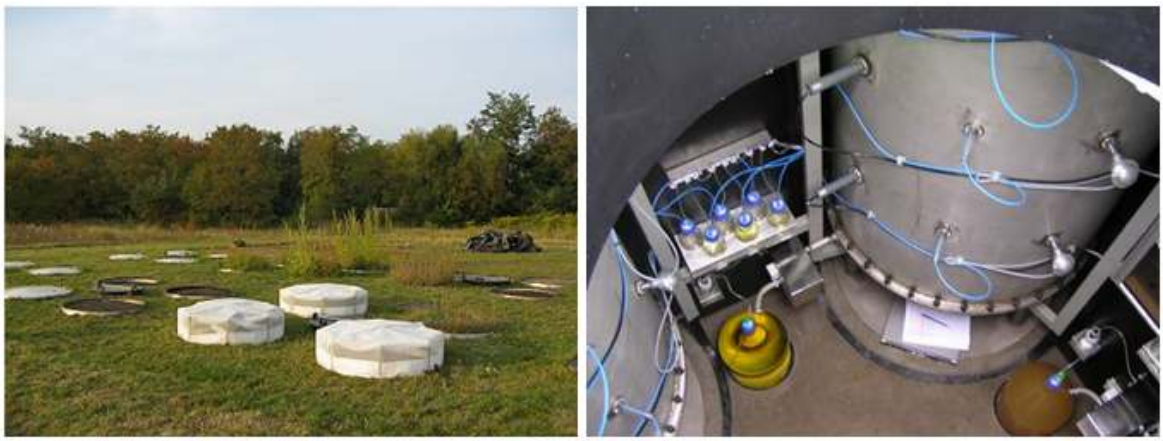


Figure II-6 : Vue d'extérieur et d'intérieur des colonnes lysimétriques du GISFI

2.2.1.2 Echantillonnage des sols pollués

Sur le site des deux anciennes cokeries, une pollution de l'horizon de surface (0 à 5 m de profondeur) a été mise en évidence par des investigations menées dans les années 1990. Il s'agit essentiellement d'une contamination par des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des métaux lourds (zinc, plomb, chrome, mercure).

La terre TNM est utilisée depuis 2004 dans le cadre d'autres projets menés par le GISFI (*e.g.* « Construction de sol sur friches industrielles à l'aide de déchets et produits dérivés » en 2004, qui a conduit au projet Biotechnosols en 2007, projet ECODYN ANR en 2005 et Multipolsite ANR SEST en 2008) (Séré, 2007a ; Séré, 2007b ; Vessigaud, 2007 ; Vessigaud *et al.*, 2007 ; Séré *et al.*, 2008 ; Barnier, 2009 ; Bonnard, 2009 ; Bonnard *et al.*, 2009 ; Michel, 2009 ; Monserie, 2009 ; Monserie *et al.*, 2009 ; Bonnard *et al.*, 2010 ; Pey, 2010 ; Séré *et al.*, 2010). La campagne d'échantillonnage a été effectuée en 2004 sur le site de Neuves-Maisons. Les échantillons de terre ont été constitués en suivant la procédure décrite dans le compte-rendu d'activités 2004 du GISFI (GISFI, 2004). La terre a été homogénéisée, quartée, criblée à 15 mm puis 4 mm et divisée en trois lots. Pour nos expériences, un échantillon de 20 kg de terre a été récupéré d'un des lots, séché à l'air à température ambiante puis tamisé à 2 mm.

La terre TH a également souvent été étudiée, en particulier dans la thèse de K. Benhabib (Benhabib, 2005), de P.T. De Souza e Silva (De Souza e Silva, 2007), de V. Gujisaite (Gujisaite, 2008) et de J. Michel (Michel, 2009). Notre échantillon provient d'une campagne de prélèvement menée en juillet 2003. Les échantillons de terre ont été constitués selon la même procédure : elle a été homogénéisée, quartée, criblée à 15 puis 4 mm et enfin divisée en sept lots. Pour les expériences de laboratoire, un échantillon, préparé dans le cadre de la thèse de J. Michel (Michel, 2009) a été utilisé. A l'époque, 50 kg de terre avaient été récupérés d'un des lots, séchés à l'air à température ambiante puis tamisés à 2 mm.

2.2.1.3 Analyse physico-chimique des sols pollués

Les principales propriétés physico-chimiques et agronomiques des deux sols de cokerie (Tableau II-2) ont été déterminées par le laboratoire d'analyse des sols d'Arras (INRA, Arras, www.inra.fr). Les échantillons ont été au préalable séchés à 40 °C et tamisés à 2 mm. Les teneurs en métaux lourds ont été mesurées par ce laboratoire par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES) pour le Co, Cr, Cu, Ni, Zn et par spectrométrie de masse à source plasma (ICP-MS) pour le Cd, Mo, Pb, Tl (Tableau II-3).

Les 16 HAP US EPA ont été dosés par CLHP avec détection UV et de fluorescence par le laboratoire IRH Environnement (Tableau II-4). La quantification des HAP dans les sols a été effectuée selon le protocole normalisé au niveau national XP X 33-012 (2000).

Les deux terres de cokerie (TNM et TH) sont sablo-limoneuses et présentent un taux de carbone organique élevé (71,5 g kg^{-1} et 99,7 g kg^{-1}) qui s'explique par les activités que les sites ont accueillis (Tableau II-2). La matière organique est principalement composée de sous-produits organiques générés par la production du coke, tels que les goudrons de houille (Benhabib, 2005 ; Benhabib *et al.*, 2006 ; Sirguey *et al.*, 2008 ; Monserie, 2009 ; Monserie *et al.*, 2009). Sa composition a été déterminée dans la terre TH au cours de la thèse de K. Benhabib (Benhabib, 2005) : 72,1% d'hydrocarbures aromatiques dont 30% correspondaient aux 16 HAP, 24,1% de composés polaires et 3,8% d'hydrocarbures aliphatiques.

La terre TH a un pH basique (9,5) en lien avec sa teneur très élevée en calcaire (370 g kg^{-1}) tandis que la terre TNM présente un pH neutre (7,4) et une teneur en calcaire dix fois plus faible (Tableau II-2).

Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques des trois échantillons de terres utilisés

	TNM	**TH**	**TCh**
Granulométrie (g kg^{-1})			
Argiles (< 2 µm)	130	108	50
Limons fins (2 - 20 µm)	146	154	41
Limons grossiers (20 - 50 µm)	95	101	22
Sables fins (50 – 200 µm)	123	198	35
Sables grossiers (200 – 2000 µm)	506	439	852
Paramètres agronomiques			
pH (eau)	7,39	9,53	4,72
Calcaire total (g kg^{-1})	35,7	369	< 1
Azote total (g kg^{-1})	2,69	2,14	1,19
Rapport C/N	26,6	46,7	10,4
Phosphore (g kg^{-1})	0,3	0,0935	0,139
Carbone organique (g kg^{-1})	71,5	99,7	12,4
Matière organique (g kg^{-1})	124	173	21,4
Eléments échangeables (g kg^{-1})			
Ca	27,5	12,2	0,367
CaO	38,5	17	0,514
Mg	0,894	0,0943	0,0565
MgO	1,48	0,157	0,0938
K	0,589	0,289	0,232
K_2O	0,709	0,349	0,279

Les teneurs en métaux dans la terre TH sont très inférieures à celles dans la terre TNM. En effet, le site de Neuves-Maisons a eu une activité métallurgique plus intense et diversifiée que le site d'Homécourt qui a concentré son activité sur la production de coke et de gaz. Ainsi, les teneurs en Cr, Co, Cu, Ni et Zn dans la terre TH sont conformes comparativement au fond géochimique naturel des vallées ferrifères lorraines (Darmendrail *et al.*, 2000) (Tableau II-3). Cependant, les teneurs en Cd et Pb sont sensiblement supérieures aux valeurs maximum naturellement rencontrées et celle en Hg est même 6 fois supérieure. Néanmoins, la pollution métallique de la terre TH reste modérée par rapport à la terre TNM qui présente des teneurs en Cr, Co, Cu, Ni, Pb et Zn 3 à 10 fois plus élevées (Tableau II-3).

Tableau II-3 : Concentrations en métaux (mg kg^{-1}) dans les échantillons de terres utilisés

	Référence régionale		**TNM**	**TH**	**TCh**
	Moyenne	**Maximum**			
Cadmium	2	5	2,31	6,25	0,098
Chrome	80	500	325	55,5	19,4
Cobalt	15	50	28,2	10,7	3,61
Cuivre	15	50	110	28,5	8,62
Mercure	0,5	2	3,88	12	-
Nickel	30	100	260	24,3	7,43
Plomb	25	100	684	121	27,2
Zinc	120	500	2680	361	33,1

La teneur en HAP dans la terre TH (2400 mg kg^{-1}) est supérieure à celle dans la terre TNM (1550 mg kg^{-1}) ce qui s'explique par l'activité du site d'Homécourt (Tableau II-4). Dans les deux cas, la teneur en HAP est relativement élevée, cependant elle reste inférieure à 3 g kg^{-1}, tandis que sur d'autres sites la teneur en HAP peut atteindre 30 g kg^{-1} (Vessigaud, 2007).

Les deux terres présentent un profil de distribution des 16 HAP relativement proches avec une majorité de HAP à 4 cycles (Figure II-7 et Figure II-8). Enfin, la pollution en HAP est très hétérogène dans nos échantillons, elle peut varier globalement de 10% lors d'une série de trois analyses sur le même échantillon et jusqu'à environ 15 % entre les différents lots préparés (Tableau II-4).

Tableau II-4 : Concentrations des 16 HAP dans les deux terres polluées

	TNM		TH	
	Lot utilisé (mg kg^{-1})	**Ecart moyen (%) 3 lots préparés**	**Lot utilisé (mg kg^{-1})**	**Ecart moyen (%) 7 lots préparés**
Naphtalène	30	10,8	5,9	29,2
Acénaphtylène	1,7	7,8	4,5	17,0
Acénaphtène	62	52,9	40,6	8,8
Fluorène	57	29,9	91,5	13,3
Phénanthrène	170	21,8	376,0	10,3
Anthracène	63	11,8	147,9	28,5
Fluoranthène	250	15,4	516,0	9,3
Pyrène	200	12,0	350,7	8,0
Benzo(a)anthracène	130	10,7	210,2	9,2
Chrysène	110	8,2	174,6	9,7
Benzo(b)fluoranthène	120	10,0	131,6	8,0
Benzo(k)fluoranthène	68	10,3	79,2	8,5
Benzo(a)pyrène	120	9,5	129,1	7,9
Dibenzo(a,h)anthracène	13	11,1	13,4	9,2
Benzo(g,h,i)pérylène	71	8,4	56, 9	8,1
Indéno(1,2,3,c,d)pyrène	85	11,0	73,7	7,6
16 HAP	**1 551**	**13,8**	**2 401,8**	**10,5**

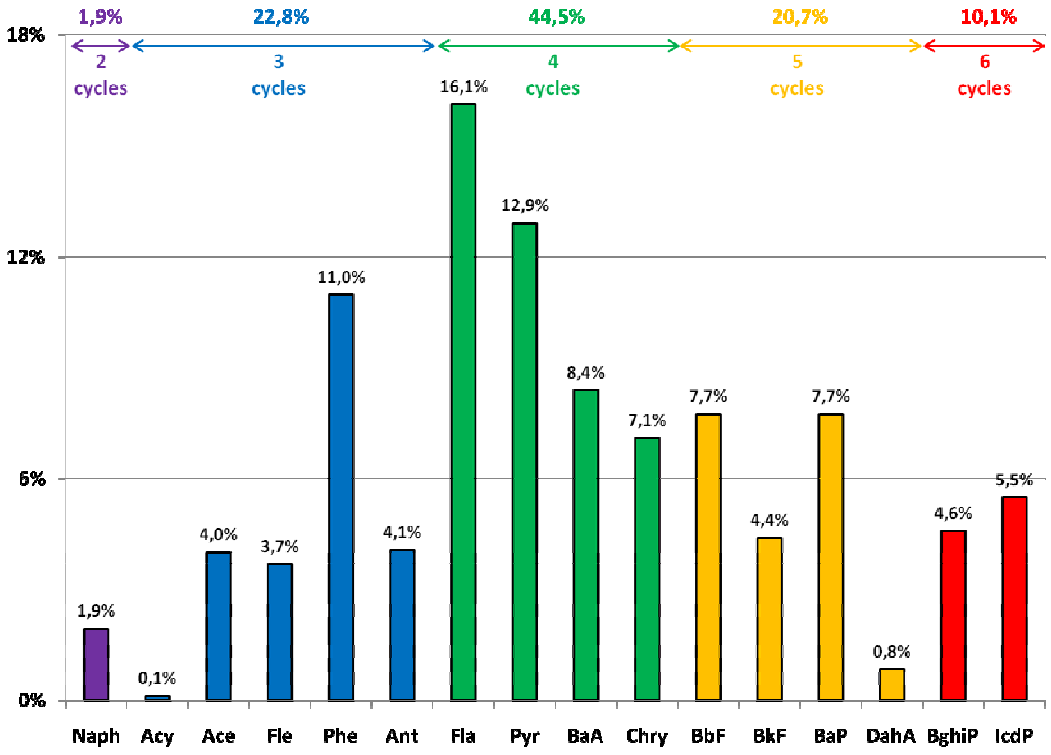


Figure II-7 : Répartition massique des 16 HAP dans la terre TNM

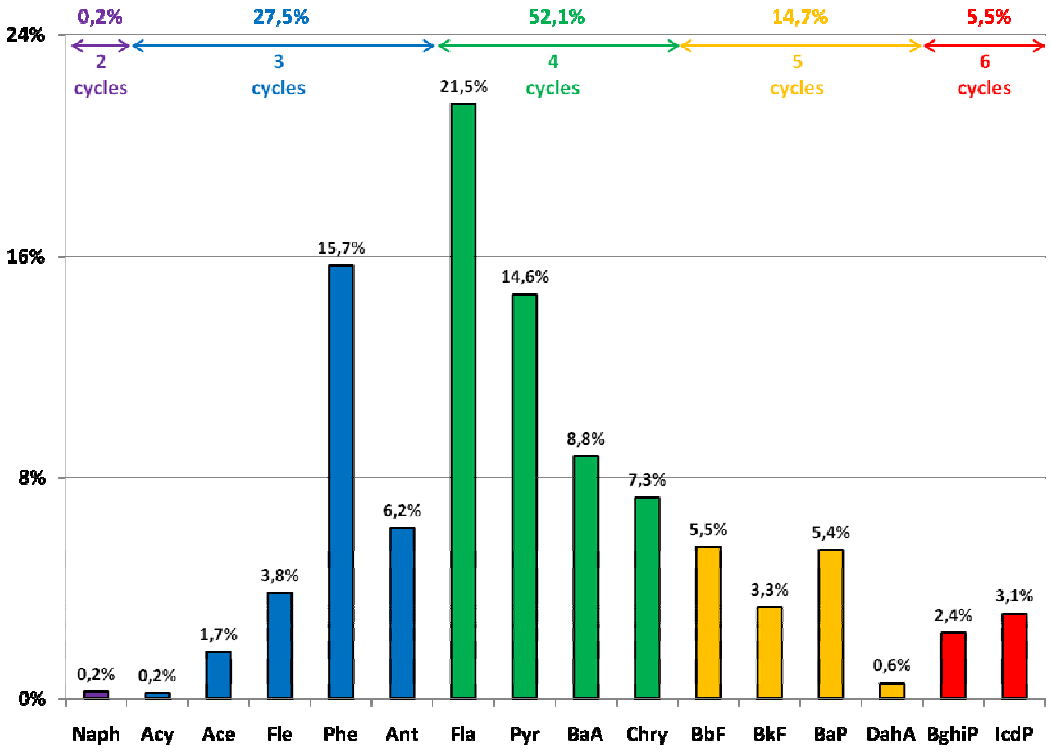


Figure II-8 : Répartition massique des 16 HAP dans la terre TH

2.2.2 Terre non-polluée (TCh)

La terre agricole non-polluée TCh a été prélevée en 2006 dans l'horizon supérieur (< 15 cm) d'une parcelle cultivée sur un sol brun acide, située sur la commune de Chenevières (Figure II-1). L'échantillon prélevé a été séché à l'air et tamisé à 2 mm.

Les principales propriétés physico-chimiques et agronomiques et les teneurs en métaux lourds ont été déterminés par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA d'Arras (Tableau II-2). C'est une terre sablo-limoneuse qui présente un taux de carbone organique (12,4 g kg^{-1}) du même ordre de grandeur que celui mesuré habituellement dans une terre agricole (Stevens *et al.*, 2008). La terre TCh est plus sableuse que les deux terres de cokerie (88,7% de sable) et présente un pH acide (4,7). Les teneurs en métaux sont conformes comparés au fond géochimique naturel des vallées ferrifères lorraines (Darmendrail *et al.*, 2000) (Tableau II-3).

Cette terre agricole a déjà fait l'objet de nombreux travaux dans le cadre du GISFI (Saison, 2001 ; Gujisaite, 2008 ; Sirguey *et al.*, 2008 ; De Souza e Silva *et al.*, 2009a ; De Souza e Silva *et al.*, 2009b ; Michel, 2009).

2.3 Doses d'oxydant utilisées

Pour comparer l'efficacité des oxydants, nous les avons utilisés à des doses équivalentes, correspondant à un certain nombre de fois la Demande Stœchiométrique en Oxydant (DSO). La DSO représente la quantité théorique d'oxydant nécessaire pour dégrader complètement les HAP en eau et dioxyde de carbone uniquement par oxydoréduction (De Souza e Silva *et al.*, 2009a ; De Souza e Silva *et al.*, 2009b).

Tableau II-5 : Coefficients stœchiométriques entre les oxydants usuels et les 16 HAP US EPA

	Permanganate	**Persulfate**	**Percarbonate de sodium**	**Peroxyde d'hydrogène**
Naph	16,0	24,0	8,0	24,0
Acy	18,7	28,0	9,3	28,0
Ace	19,3	29,0	9,7	29,0
Fle	20,7	31,0	10,3	31,0
Phe	22,0	33,0	11,0	33,0
Ant	22,0	33,0	11,0	33,0
Flua	24,7	37,0	12,3	37,0
Pyr	24,7	37,0	12,3	37,0
BaA	28,0	42,0	14,0	42,0
Chry	28,0	42,0	14,0	42,0
BbF	30,7	46,0	15,3	46,0
BkF	30,7	46,0	15,3	46,0
BaP	30,7	46,0	15,3	46,0
DahA	34,0	51,0	17,0	51,0
BghiP	33,3	50,0	16,7	50,0
IcdP	33,3	50,0	16,7	50,0

Tableau II-6 : Demande Stœchiométrique en Oxydant (DSO) calculée pour la terre TNM

Oxydant	**Demande Stœchiométrique ($g_{oxydant}$ kg^{-1}_{terre})**	**Stœchiométrie Oxydant : 16 HAP**
Permanganate de potassium	30,0	25,6
Permanganate de sodium	26,9	25,6
Persulfate de potassium	77,0	38,5
Persulfate de sodium	67,8	38,5
Percarbonate de sodium	29,8	12,8
Peroxyde d'hydrogène	9,7	38,5

Pour calculer la DSO d'un oxydant donné, il faut d'abord calculer à partir de l'Équation I-7 (Chapitre I : 3.5.2.1.2), les coefficients stœchiométriques correspondant aux réactions d'oxydoréduction entre cet oxydant et chacun des 16 HAP US EPA. L'ensemble de ces coefficients stœchiométriques calculés sont rassemblés dans le Tableau II-5. En guise d'exemple, le Tableau II-7 présente les équations-bilans des réactions d'oxydoréduction entre le phénanthrène et les oxydants usuels.

Tableau II-7 : Equations-bilans des réactions d'oxydoréduction avec le phénanthrène ($C_{14}H_{10}$)

Oxydant	Equation-bilan
Permanganate (3,5 < pH < 12)	$22\ MnO_4^- + C_{14}H_{10} + 6\ H_2O \rightarrow 14\ CO_2 + 22\ HO^- + 22\ MnO_2$
Persulfate	$33\ S_2O_8^{2-} + C_{14}H_{10} + 66\ HO^- \rightarrow 14\ CO_2 + 38\ H_2O + 66\ SO_4^{2-}$
Peroxyde d'hydrogène	$33\ H_2O_2 + C_{14}H_{10} \rightarrow 14\ CO_2 + 38\ H_2O$
Percarbonate de sodium	$11\ (2Na_2CO_3,3H_2O_2) \rightarrow 33\ H_2O_2 + 44\ Na^+ + 22\ CO_3^{2-}$ $33\ H_2O_2 + C_{14}H_{10} \rightarrow 14\ CO_2 + 38\ H_2O$

La DSO, pour un oxydant donnée, est alors calculée (Tableau II-6) à partir de la teneur en 16 HAP dans la terre à traiter et des coefficients stœchiométriques entre cet oxydant et chacun des HAP selon l'Équation II-1.

Équation II-1 : Calcul de la demande stœchiométrique en oxydant (DSO)

$$\mathrm{DSO}\ (\mathrm{g\,kg^{-1}}) = \mathrm{M_{oxydant}} \sum_{i=1}^{16} \frac{[\mathrm{HAP}]_i . \mathrm{S_i}}{\mathrm{M_{HAP\,i}}}$$

$\mathrm{S_i}$ = coefficient stoechiométrique entre l'oxydant considéré et le HAP i

$\mathrm{M_{oxydant}}$ = masse molaire de l'oxydant considéré $(\mathrm{g\,mol^{-1}})$

$[\mathrm{HAP}]_i$ = teneur en HAP i dans la terre à traiter $(\mathrm{g\,kg^{-1}})$

$\mathrm{M_{HAP_i}}$ = masse molaire du HAP i $(\mathrm{g\,mol^{-1}})$

En réalité, certains oxydants peuvent réagir par mécanisme radicalaire et pas toujours avec les HAP. Par conséquent, la DSO ne correspond pas forcément à la quantité d'oxydant réellement requise pour la dégradation complète des HAP. Néanmoins, l'objectif n'est pas de prédire les doses d'oxydant nécessaires pour dégrader complètement les HAP mais de comparer l'action des oxydants à dose équivalente.

3 Méthodes analytiques

3.1 Mesure de la teneur en eau d'un échantillon de terre

Pour déterminer la teneur en eau des échantillons de terre, nous introduisons un échantillon d'au moins une dizaine de g dans une coupelle en aluminium, pesée au préalable. Ensuite, nous pesons l'ensemble et nous plaçons la coupelle dans une étuve à 105 °C pendant 24 h. A la fin du séchage, nous pesons de nouveau la coupelle afin de déterminer le taux d'humidité.

3.2 Séchage d'un échantillon de terre

Pour sécher les terres, nous avons d'abord procédé par filtration-séchage à l'air, puis dans un second temps, nous avons utilisé la lyophilisation. Avec cette seconde méthode, nous n'avons plus qu'une phase solide à analyser (teneur en HAP) et, de plus, la terre est séchée complètement, nous n'avons pas à mesurer systématiquement sa teneur en eau.

3.2.1 Filtration puis séchage à l'air ambiant

Lors des premiers essais en réacteurs fermés (Chapitre III : 2.2.1) pour récupérer l'échantillon de terre traitée, la suspension a été filtrée à l'aide d'un filtre plissé disposé au dessus d'un erlenmeyer (Figure II-9) pendant environ 48 h à l'air ambiant. L'humidité résiduelle des échantillons de terre a été mesurée (toujours inférieure à 5 %) puis le filtrat a été conservé afin de mesurer sa teneur en HAP et vérifier qu'il n'y a pas eu de transfert vers la phase liquide.

Figure II-9 : Vue de côté et de dessus du dispositif de filtration

3.2.2 Lyophilisation

Au préalable, les échantillons de terre ou les suspensions de terre doivent être conservés au moins 24 h dans un congélateur à une température d'environ – 18 °C. Une fois congelés, les échantillons sont placés dans un lyophilisateur pendant au moins 24 h en fonction de la quantité d'eau à éliminer (Figure II-10).

Figure II-10 : Lyophilisateur Christ Alpha 1-2 LD utilisé au LIMOS

La lyophilisation consiste à ôter l'eau d'un produit, préalablement surgelé, par sublimation de l'eau à l'état solide (glace) et piégeage de la vapeur d'eau formée dans un condenseur (Figure II-11). Pour que la glace se sublime, il faut la réchauffer à très basse pression (< 0,006 atm). Le vide (environ 0,2 mbar) a été assuré par une pompe à palettes et la température du condenseur (piège froid) a été réglée à environ – 60 °C.

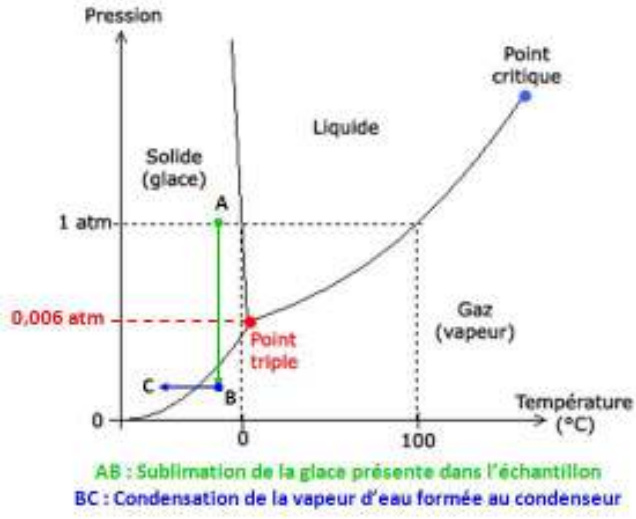


Figure II-11 : Diagramme de phase de l'eau : principe de la lyophilisation

3.3 Broyage et tamisage d'un échantillon de terre

Avant l'analyse des HAP, il est préférable de broyer la terre afin d'améliorer l'extraction liquide-solide (II.4.B) et d'avoir un échantillon de terre homogène. On a ainsi utilisé au départ un simple mortier avec un pilon en porcelaine et par la suite un broyeur à billes en inox d'une capacité d'environ 50 mL (Figure II-12).

Figure II-12 : Broyeur à billes Retsch MM200 utilisé au LIMOS

Certaines expériences de traitement ont été effectuées avec des échantillons de terre broyés à une granulométrie inférieure à 500 µm (porphyrisation). Dans ce cas-là, pour en préparer de grandes quantités, nous avons utilisé un broyeur à disques vibrants en inox, mis à notre disposition par l'UMR G2R. Une fois broyé, la granulométrie de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un tamis à maille (500 µm) en inox. La partie pas assez fine est réintroduite dans le broyeur jusqu'à ce que tout soit broyé.

3.4 Analyse de la teneur en HAP d'un échantillon de terre

3.4.1 Préparation des échantillons à analyser

La première étape consiste à sécher l'échantillon de terre puis à le broyer avant d'en prélever un sous-échantillon pour l'étape d'extraction par ASE. L'objectif est d'avoir un échantillon homogène et d'améliorer en même temps l'efficacité de l'extraction pas ASE. Le séchage de l'échantillon ou de la suspension de terre a été fait au départ par filtration et séchage à l'air ambiant puis par congélation et lyophilisation (3.2). Le broyage de l'échantillon de terre sec a été effectué initialement dans un mortier avec un pilon puis dans un broyeur à billes (3.3).

3.4.2 Extraction solide/liquide des HAP par ASE

La deuxième étape consiste à extraire les 16 HAP USEPA contenu dans un échantillon de terre de quelques grammes par un mélange de dichlorométhane (DCM) et d'acétone (ACE). Pour cela, nous utilisons un ASE (Accelarated Solvent Extractor) (ASE Dionex 350) qui permet d'atteindre des rendements d'extraction supérieurs à 90 % et d'effectuer environ 3 extractions par heure en travaillant à haute température (100 °C) et haute pression (120 bar) (Figure II-13).

Figure II-13 : ASE Dionex 350 utilisé au LRGP

Tout d'abord, une masse déterminée de terre ($m_{échantillon}$) est introduite dans une cellule d'extraction avec 1 g d'agent desséchant (sulfate de sodium anhydre) et 1 g d'agent retenant les composés organiques polaires (Florisil®) (Figure II-14).

Elle est ensuite disposée dans l'ASE, au démarrage, la cellule est remplie d'un mélange équivolumique DCM/ACE, chauffée à 100 °C et maintenue sous une pression de 120 bars pendant 5 min, une fois le régime stationnaire atteint (température et pression constante).

Les HAP sont alors extraits dans le mélange DCM/ACE qui est récupérée, à la fin de l'extraction, dans un flacon en verre de 60 mL par la purge de la cellule avec un mélange DCM/ACE puis avec de l'azote.

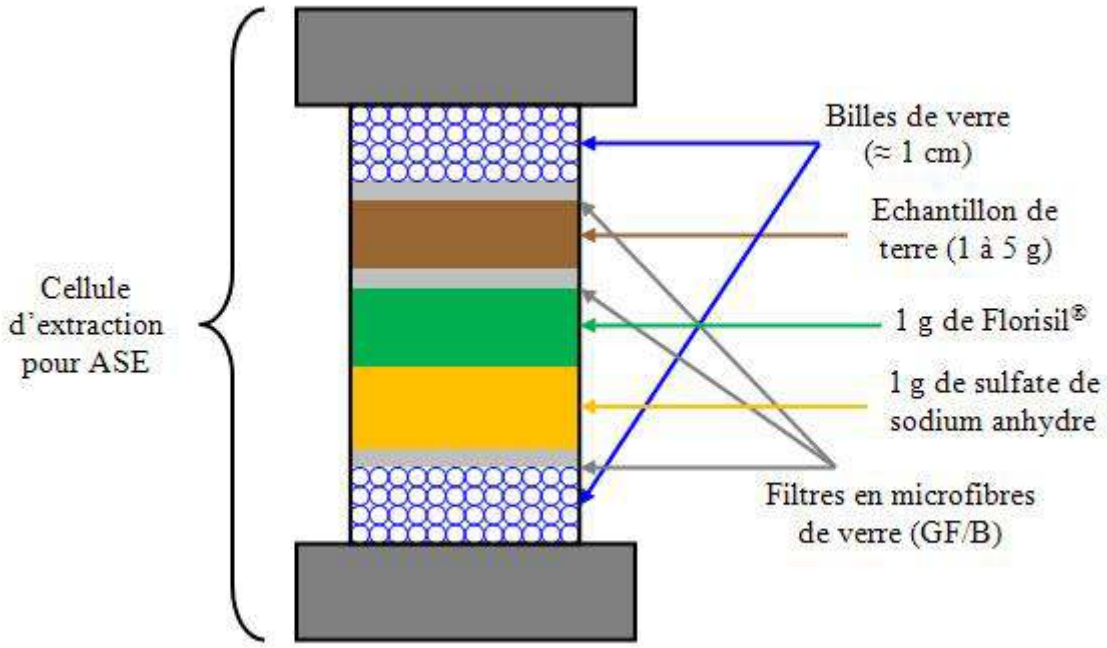


Figure II-14 : Schéma d'une cellule d'extraction préparée

3.4.3 Préparation des extraits avant analyse CLHP

Si nous voulons mesurer le taux d'extrait organique dans le mélange DCM/ACE, il faut au préalable transférer l'extrait dans une fiole jaugée de 50 mL, compléter avec du DCM et l'agiter à la main. Ensuite, 25 mL seront utilisés pour l'analyse CLHP et 25 mL pour la mesure de la masse d'extrait organique. Dans le cas contraire, on utilisera tout l'extrait pour l'analyse des HAP par CLHP.

Figure II-15 : TurboVap® LV Evaporation System utilisé au LRGP

L'extrait destiné à l'analyse par CLHP doit être repris à l'acétonitrile (ACN). Pour cela, on utilise un TurboVap® LV Evaporation System (Figure II-15) pour évaporer le mélange DCM/ACE sous courant d'azote. L'extrait est repris dans 5 à 10 mL d'ACN juste avant que tout soit évaporé. Après avoir évaporé le reste de DCM et d'ACE, on estime le volume final d'ACN selon l'Équation II-2 à partir de la pesée préalable du flacon vide puis avec l'ACN.

Équation II-2 : Estimation du volume d'ACN final ($V_{ACN\ final}$)

$$V_{ACN\ final}\ (mL) = \frac{(m_{flacon+ACN} - m_{flacon\ vide})}{\rho_{ACN}}$$

$m_{flacon\ vide}$ = masse du flacon vide (g)

$m_{flacon+ACN}$ = masse du flacon avec l'ACN (g)

$\rho_{ACN} = 0{,}786\ g\ mL^{-1}$

Enfin, l'extrait est introduit dans une seringue munie d'un filtre Rotilabo® en PTFE, de porosité 0,2 µm. Environ 1,5 mL est injecté dans un flacon CLHP en verre. Le reste de l'extrait filtré est conservé éventuellement dans un flacon en verre de 30 mL si on veut mesurer le taux d'extrait organique dans l'ACN filtré.

3.4.4 Analyse des 16 HAP par CLHP

Les 16 HAP sont dosés par CLHP (Chromatographie Liquide Haute Performance). Le principe de cette méthode est d'injecter l'échantillon à analyser dans une colonne remplie d'une phase stationnaire et de le transporter à l'aide d'une phase mobile composée d'un mélange de solvants. Les différents constituants de l'échantillon injecté sont inégalement retenus par la phase stationnaire et transportés par la phase mobile en raison des différences d'affinités. Il en résulte que les différents composés se déplacent à des vitesses différentes dans la colonne (inférieures à la vitesse de la phase mobile) et seront donc élués de la colonne les uns après les autres. Un détecteur adapté aux composés à doser est placé en sortie de colonne afin d'obtenir un chromatogramme.

Dans notre cas, les 16 HAP ont été dosés sur une chaîne CLHP Shimadzu LC-10AVP (Figure II-16), munie d'un détecteur à barrette de diodes et d'une colonne Alltech Prosphère C18 (5 µm, 300 Å, 250 x 4,6 mm). L'éluant choisi est un mélange eau/ACN dont le gradient est donné sur la Figure II-17. Le volume d'injection était de 5 µL, le débit était de 0,4 mL min^{-1} et une analyse durait 50 min.

Figure II-16 : Chaîne CLHP Shimadzu LC-10AVP utilisé au LRGP

Avec le détecteur UV, les 16 HAP ont été détectés à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 400 nm. Les spectres obtenus, associés aux pics présents sur le chromatogramme ont permis d'identifier les HAP. Les temps de rétention, ainsi que les longueurs d'onde utilisées pour le dosage des 16 HAP US EPA (maximum d'absorbance) sont présentés dans le Tableau II-8.

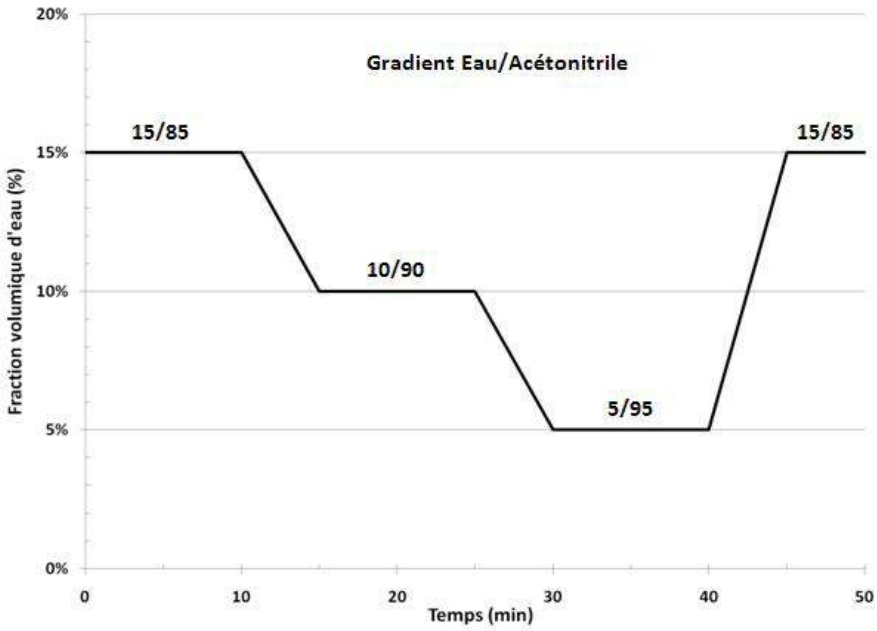


Figure II-17 : Gradient eau/acétonitrile imposé lors de l'analyse par CLHP

Tableau II-8 : Temps de rétention et maximums d'absorbance (UV) des 16 HAP US EPA

HAP	Temps de rétention (± 0,05 min)	Longueur d'onde utilisée (nm)	Limite de quantification (mg l^{-1})
Naphtalène	10,40	220	0,05
Acénaphtylène	10,90	229	0,09
Fluorène	11,85	205	0,10
Acénaphtène	12,20	227	0,06
Phénanthrène	12,60	250	0,09
Anthracène	13,10	251	0,04
Fluoranthène	14,35	235	0,12
Pyrène	15,55	240	0,08
Benzo(a)anthracène	17,65	287	0,07
Chrysène	17,75	267	0,04
Benzo(b)fluoranthène	22,25	256	0,16
Benzo(k)fluoranthène	23,05	306	0,13
Benzo(a)pyrène	25,25	296	0,14
Dibenzo(a,h)anthracène	26,90	296	0,06
Indéno(1,2,3,c,d)pyrène	31,00	249	0,10
Benzo(g,h,i)pérylène	31,70	209	0,08

Le chrysène et le benzo(a)anthracène étaient co-élués mais leur dosage est tout de même possible car quand l'un absorbe à son maximum, l'autre absorbe très peu et réciproquement. L'analyse par CLHP des extraits préparés (3.4.3) permet alors d'évaluer la concentration des 16 HAP avec une incertitude de l'ordre de 10%.

Finalement, la teneur en 16 HAP (T_{HAP}) est calculée selon l'Équation II-3 à partir de la masse de l'échantillon de terre (sec et broyé) analysé ($m_{échantillon}$), du volume de l'extrait final passé dans l'ACN ($V_{ACN\ final}$) et de sa concentration en 16 HAP US EPA ([HAP]). Eventuellement, on doit tenir compte de la masse de terre traitée ($m_{traitée}$) et de la quantité de précipités formée pendant la réaction ($m_{précipités}$). En effet, certains oxydants génèrent des précipités qui augmentent la masse de la matrice solide et induisent de ce fait un effet de dilution. On évalue théoriquement la masse de précipités formée à partir de la quantité d'oxydant introduite et de leur solubilité dans l'eau.

Équation II-3 : Calcul de la teneur en 16 HAP (T_{HAP}) dans un échantillon de terre

$$T_{HAP}\,(mg_{HAP}\ kg_{terre}^{-1}) = \frac{V_{ACN\ final}(ml)}{m_{échantillon}(g)}\ \frac{(m_{traitée} + m_{précipités})(g)}{m_{traitée}(g)}\ [HAP](mg\ L^{-1})$$

Dans le cas où l'on a utilisé la moitié de l'extrait pour évaluer le taux d'extrait organique dans le mélange DCM/ACE (3.4.3), il faut multiplier par 2 le résultat obtenu. Enfin, si l'on souhaite calculer la teneur en chacun des 16 HAP, il suffit d'utiliser Équation II-3 avec la concentration du HAP correspondant mesurée dans l'extrait.

3.5 Evaluation de l'efficacité du traitement

3.5.1 Taux d'extrait organique dans le mélange DCM/ACE

Le taux d'extrait organique dans le mélange DCM/ACE récupéré après extraction ASE est un bon indicateur de la quantité de matière organique dans l'échantillon de terre analysé. Comme le traitement par oxydation chimique n'est pas sélectif, il est intéressant d'évaluer la quantité totale de composés organiques dégradés (solubles dans le DCM ou l'ACE) et pas seulement la quantité de 16 HAP dégradés, sachant, de plus, que ces derniers ne représentent qu'une partie des HAP et de leurs métabolites présents dans la terre.

Pour la calculer, on introduit dans un flacon en verre de 60 mL, pesé au préalable ($m_{flacon\ vide}$), l'extrait de 25 mL préparé à cette occasion (3.4.3). Ensuite, on évapore totalement le mélange DCM/ACE sous courant d'azote à l'aide du TurboVap® LV Evaporation System (Figure II-15). Enfin, on pèse le flacon contenant l'extrait solide ($m_{flacon+solide1}$) et le taux d'extrait organique dans le mélange DCM/ACE ($T_{org\ D/A}$) est calculé à partir de l'Équation II-4.

Équation II-4 : Calcul du taux d'extrait organique dans le mélange DCM/ACE ($T_{org\ D/A}$)

$$T_{org\ D/A}(g_{organique}\ kg_{terre}^{-1}) = 2\ \frac{(m_{flacon+solide1} - m_{flacon\ vide})(g)}{m_{échantillon}(kg)}$$

3.5.2 Taux d'extrait organique dans l'ACN

Le taux d'extrait organique après passage dans l'ACN et filtration à 0,2 µm est également un bon indicateur de la dégradation de la matière organique soluble dans l'ACN et pas seulement des HAP. Ce paramètre permet aussi de vérifier la cohérence des résultats des analyses HAP par CLHP. Pour le calculer, on introduit dans un flacon en verre de 30 mL, pesé au préalable ($m_{flacon\ vide}$), un volume déterminé (V_{ACN}) de l'extrait filtré conservé à cette occasion (3.4.3).

Ensuite, on évapore totalement l'ACN sous courant d'azote à l'aide d'un TurboVap® LV Evaporation System (Figure II-15). Enfin, on pèse à nouveau le flacon contenant l'extrait solide ($m_{flacon+solide2}$) pour en déduire la masse par différence. Enfin, on calcule le taux d'extrait organique dans l'ACN filtré ($T_{org\ ACN}$) à partir de l'Équation II-5.

Équation II-5 : Calcul du taux d'extrait organique dans l'ACN filtré à 0,2 µm ($T_{org\ ACN}$)

$$T_{org\,ACN}\left(g_{organique}\ kg_{terre}^{-1}\right) = \frac{\left(m_{flacon+solide2} - m_{flacon\,vide}\right)(g)}{m_{échantillon}(kg)} \frac{V_{ACN\ final}(ml)}{V_{ACN}(ml)}$$

Dans le cas où l'on a utilisé la moitié de l'extrait pour évaluer le taux d'extrait organique dans le mélange DCM/ACE (3.4.3), il faut multiplier par 2 le résultat obtenu.

3.5.3 Taux d'abattement en HAP

Le taux d'abattement est le principal paramètre calculé pour comparer l'efficacité des différents oxydants. En effet, il correspond à la fraction de HAP dégradés après le traitement d'un échantillon de terre polluée dont on a mesuré au préalable la teneur initiale ($T_{HAP\ initiale}$) et dont on connait la teneur finale ($T_{HAP\ finale}$). Le taux d'abattement ($\%_{abattement}$) est obtenu à partir de l'Équation II-6.

Équation II-6 : Calcul du taux d'abattement en HAP ($\%_{abattement}$)

$$\%_{abattement} = 100\ \frac{\left(T_{HAP\ initiale} - T_{HAP\ finale}\right)\left(mg_{HAP}\ kg_{terre}^{-1}\right)}{T_{HAP\ initiale}\left(mg_{HAP}\ kg_{terre}^{-1}\right)}$$

Cette équation s'applique aussi aux HAP pris individuellement.

3.6 Analyse sur l'éventuelle phase liquide après traitement

3.6.1 Mesure du pH

Pour mesurer le pH des suspensions de sol ou des phases liquides récupérées, on a utilisé un pH-mètre PHM 210 MeterLab®, muni d'une électrode de verre et calibré avec deux solutions tampons de pH 4 et 10.

3.6.2 Dosage des oxydants résiduels

3.6.2.1 Dosage des ions permanganate

Les ions permanganate ont été dosés par titrage colorimétrique indirect. Un volume déterminé ($V_{titrée}$) de la solution titrée a été introduit dans un bécher en verre de 200 mL avec 100 mL d'eau ultra-pure et 1 mL d'acide sulfurique (95-97%m), mélangé par agitation magnétique.

Ensuite, un volume suffisant (V_{H2O2}) de peroxyde d'hydrogène à 50%m ($[H_2O_2]$ = 17,5 M) a été ajouté afin de rendre la solution incolore. Enfin, le peroxyde d'hydrogène en excès a été dosé avec une solution de permanganate de potassium de concentration connue ($[KMnO_4]_{titrante}$). A l'équivalence, la solution vire au rose et le volume correspondant ($V_{éq}$) permet de calculer, à partir de l'Équation II-7, la concentration en ions permanganate dans la solution titrée ($[MnO_4^-]_{titrée}$).

Équation II-7 : Calcul de la concentration en ions permanganate dans la solution titrée

$$[MnO_4^-]_{titrée} = \left(\frac{2}{5} V_{H2O2} [H_2O_2] [KMnO_4]_{titrante} V_{éq}\right)/V_{titrée}$$

3.6.2.2 Dosage du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène a été dosé par titrage colorimétrique direct. Tout d'abord, un volume déterminé ($V_{titrée}$) de la solution titrée a été introduit dans un bécher en verre de 200 mL avec 100 mL d'eau ultra-pure et 1 mL d'acide sulfurique (95-97%m), mélangé par agitation magnétique.

Ensuite, le peroxyde d'hydrogène a été dosé avec une solution titrante de permanganate de potassium de concentration connue ($[KMnO_4]_{titrante}$). A l'équivalence, la solution devient rose et le volume correspondant de solution titrante utilisée ($V_{éq}$) permet de calculer, à partir de l'Équation II-8, la concentration en peroxyde d'hydrogène de la solution titrée ($[H_2O_2]_{titrée}$).

Équation II-8 : Calcul de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution titrée

$$[H_2O_2]_{titrée} = \left(\frac{5}{2} [KMnO_4]_{titrante} V_{éq}\right)/V_{titrée}$$

3.6.2.3 Dosage des ions persulfate

Les ions persulfate ont été dosés par titrage colorimétrique indirect. Tout d'abord, un volume déterminé ($V_{titrée}$) de la solution titrée a été introduit dans un bécher en verre de 200 mL avec 100 mL d'eau ultra-pure, 500 µL d'acide sulfurique (95-97%m) et d'acide phosphorique (84%m), mélangé par agitation magnétique.

Ensuite, une masse suffisante ($m_{FeSO4,7H2O}$) de sulfate de fer II heptahydraté a été ajouté afin de rendre la solution verdâtre. Enfin, les ions Fe^{2+} en excès ont été dosés avec une solution titrante de permanganate de potassium de concentration connue ($[KMnO_4]_{titrante}$). A l'équivalence, la solution devient rose et le volume correspondant de solution titrante utilisée ($V_{éq}$) permet de calculer, à partir de l'Équation II-9, la concentration en ions persulfate dans la solution titrée ($[S_2O_8^{2-}]_{titrée}$).

Équation II-9 : Calcul de la concentration en ions persulfate dans la solution titrée

$$[S_2O_8^{2-}]_{titrée} = \left(\frac{1}{2}\frac{m_{FeSO_4,7H_2O}}{M_{FeSO_4,7H_2O}} - \frac{5}{2}[KMnO_4]_{titration}\, V_{eq}\right)/V_{titrée}$$

La masse molaire du sulfate de fer II heptahydraté ($M_{FeSO4,7H2O}$) est égale à 278,014 g mol^{-1}.

3.6.3 Mesure du COT

La matière organique dissoute et particulaire contient notamment du carbone que l'on peut doser en utilisant un analyseur de carbone organique total (Figure II-18). On distingue le carbone organique total (COT) et le carbone organique dissous (COD), ainsi que le carbone inorganique (CI) qui correspond aux carbonates. Par conséquent, l'analyse d'un échantillon de phase aqueuse se déroule en plusieurs étapes.

Tout d'abord, l'échantillon est acidifié avec de l'acide chlorhydrique pour atteindre un pH inférieur à 2, puis purgé avec du dioxygène pour éliminer le dioxyde de carbone généré. À ce stade, l'échantillon ne contient plus que du carbone organique dissous.

Ensuite, un volume précis d'échantillon est injecté dans four à 680 °C contenant un catalyseur (platine). Le carbone est alors transformé sous forme de CO_2, qui est entraîné par un gaz vecteur le long d'un circuit éliminant la vapeur d'eau et les halogènes.

Enfin, le gaz entre dans un détecteur infrarouge qui permet de mesurer la concentration en CO_2, à partir de la courbe de calibration préalablement établie, et d'en déduire la concentration massique en carbone organique total dans l'échantillon.

Figure II-18 : Photo de l'analyseur COT Shimadzu® TOC-V CSH

3.6.4 Analyse de la teneur en HAP (16 USEPA)

La première étape consiste à extraire les HAP contenu dans un volume déterminé (10 à 50 mL) de solution aqueuse. Trois extractions successives ont été effectuées avec 10 mL de dichlorométhane à l'aide d'une ampoule à décanter en verre de 250 mL.

A chaque extraction, l'ampoule à décanter a été agitée 3 min à l'aide d'un agitateur d'ampoule après avoir été, au préalable, agitée à la main et dégazée plusieurs fois. Les trois extraits sont récupérés dans un flacon en verre de 60 mL.

Ensuite, comme pour les extraits d'échantillons de terre, l'extrait a été repris dans un volume déterminé d'acétonitrile ($V_{ACN\ final}$), filtré à 0,2 µm (III.3.4.3) puis analysé par CLHP avec détection UV (III.3.4.4).

Enfin, la teneur en 16 HAP US EPA (T_{HAP}) est calculée selon l'Équation II-10 à partir du volume de solution analysé ($V_{solution}$), du volume de l'extrait final repris dans l'ACN ($V_{ACN\ final}$) et de sa concentration en 16 HAP US EPA ([HAP]) mesurée par CLHP.

Équation II-10 : Calcul de la teneur en 16 HAP US EPA (T_{HAP}) dans un échantillon de terre

$$T_{HAP}(mg_{HAP}\ L^{-1}_{solution}) = \frac{V_{ACN\ final}(ml)}{V_{solution}(ml)}\ [HAP](mg\ L^{-1})$$

4 Conclusion

Les matériels et les méthodes analytiques présentés dans ce chapitre concernent l'ensemble des expériences menées aux différentes échelles. Ils ont été autant que possible choisis en commun avec les autres partenaires du projet OXYSOL, de manière à adopter des méthodes communes en vue d'obtenir des résultats comparables.

Ensuite, chaque série d'expériences a nécessité un protocole particulier. Les protocoles des expériences en réacteurs fermés, ouverts et en lysimètres sont présentés dans les chapitres suivants.

Chapitre III : Traitement de sols en réacteurs fermés agités, comparaison des oxydants usuels

1 Introduction

Dans le cadre de notre travail, la première étape a consisté à étudier les performances des oxydants usuels à l'échelle du laboratoire. L'objectif de cette partie est de choisir le ou les oxydants les plus pertinents pour un traitement *in situ* et d'apporter des connaissances sur l'influence du mode d'injection des réactifs sur l'efficacité de l'opération. Nous présentons les expériences qui ont été effectuées en réacteurs fermés agités avec des suspensions de terre polluées et les oxydants choisis. Ceux qui ont été sélectionnés dans le cadre du projet OXYSOL sont le peroxyde d'hydrogène *via* la réaction de Fenton, le persulfate activé et le percarbonate. L'ozone n'a pas été retenu pour des raisons de difficultés de mise en œuvre et de sécurité. Nous avons choisi d'y ajouter le permanganate car c'est un oxydant avec lequel beaucoup de travaux ont été menés et qui peut servir de référence.

Nous avons commencé avec des doses d'oxydant élevées, comprises entre 7,5 et 30 fois la demande stœchiométrique (DSO, Chapitre II : 2.3), c'est-à-dire dans les domaines de concentrations couramment choisis par les auteurs. Il s'agissait ici d'évaluer l'efficacité de l'oxydation et de comparer les oxydants sans autre contrainte. Toutefois ces quantités d'oxydants très élevées ne sont pas compatibles avec une mise en œuvre industrielle car elles rendraient le procédé beaucoup trop coûteux. C'est pourquoi dans un second temps, nous avons cherché à diminuer les doses en travaillant entre 0,75 et 16 fois la DSO en vue d'évaluer les possibilités de dégradation des HAP. Ces doses plus faibles devraient non seulement entraîner une diminution des coûts mais aussi des impacts de l'injection de ces produits sur les fonctions des sols.

2 Oxydation en réacteurs fermés avec des doses d'oxydant élevées

2.1 Principe

Ces expériences ont été effectuées avec des doses d'oxydant comprises entre 7,5 et 30 fois la DSO. L'efficacité d'un oxydant est estimée en premier lieu à partir du taux d'abattement obtenu et, en second lieu, en fonction de la dose d'oxydant utilisée. Le pH, le COT et la teneur en HAP du surnageant ont été mesurés lors de certaines séries d'expériences pour donner de premières informations sur l'impact du traitement sur les sols.

Une 1ère série d'expérience a été menée avec le percarbonate de sodium et le réactif de Fenton. Le peroxyde d'hydrogène a été également testé seul afin de déterminer si le fer et les autres métaux contenus dans la terre TNM pouvaient suffire à l'activer.

Avec le réactif de Fenton, on a étudié l'effet de l'acide citrique, un chélatant du fer. En effet, au pH naturel du sol (≈ 7,4), le fer soluble (sous forme Fe^{2+} et Fe^{3+}) a tendance à précipiter sous forme d'hydroxyde ou éventuellement de carbonate. L'acide citrique a été choisi car il est moins toxique et pose moins de problèmes environnementaux que les chélatants aminés tels que l'EDTA. Une cyclodextrine (HPβCD) a été également testée afin d'améliorer l'efficacité du réactif de Fenton. En effet, elle peut permettre d'améliorer la disponibilité des HAP en favorisant leur désorption ou leur déséquestration.

Enfin, une 2ème série d'expérience a été menée avec le permanganate de potassium et le persulfate de sodium activé ou non par du peroxyde d'hydrogène. Le percarbonate de sodium a été une nouvelle fois utilisé afin de confirmer les résultats de la 1ère série et d'effectuer des analyses complémentaires.

2.2 Mode opératoire

2.2.1 Avec le peroxyde d'hydrogène, le réactif de Fenton, le percarbonate et le carbonate

On a utilisé l'échantillon de 20 kg TNM séché et tamisé à 2 mm. La 1ère série d'expériences a été effectuée avec le peroxyde d'hydrogène seul, le réactif de Fenton et le percarbonate de sodium. Une expérience témoin sans oxydant et une avec ajout de carbonate de sodium ont été réalisées afin d'évaluer l'effet des oxydants par rapport à celui de l'eau seule ou du carbonate de sodium seul.

Les expériences ont été menées dans des flacons en verre Schott® de 250 mL placés sur une table d'agitation à 250 tr min^{-1}. Les flacons ont été hermétiquement fermés et recouverts de papier aluminium afin de limiter la dégradation photochimique (Figure III-1). 10 g de terre TNM ont été mis en suspension dans 20 mL d'eau ultra-pure.

Les quantités d'oxydant introduites (Tableau III-1) correspondent à 7,5, 15 et 30 fois la DSO (Tableau II-6). Le rapport molaire [H_2O_2]:[$FeSO_4$] = 10:1 a été choisi pour le réactif de Fenton (De Souza e Silva *et al.*, 2009b). Le sulfate de fer a été introduit juste avant le peroxyde d'hydrogène (solution à 50%).

Figure III-1 : Expériences en réacteurs fermés agités

L'acide citrique a été ajouté au préalable avec le rapport molaire [H_2O_2]:[$FeSO_4$]:[acide citrique] = 20:2:1. De même, la cyclodextrine (HPβCD) a été testée à un rapport molaire [H_2O_2]:[$FeSO_4$]:[HPβCD] = 20:2:1. Ces rapports molaires ont été définis à partir de la littérature (Kang et Hua, 2005 ; Kang *et al.*, 2006 ; Seol et Javandel, 2008) et de travaux déjà réalisés au laboratoire.

Après avoir réagi pendant 4 j, les suspensions de terre ont été filtrées sur filtre plissé puis la terre a été séchée pendant 48 h à l'air ambiant (Chapitre II : 3.2.1). Elle a été conservée au congélateur (-18 °C) tandis que le surnageant a été conservé au réfrigérateur (4 °C).

Tableau III-1: Expériences à doses élevées d'oxydant avec le peroxyde d'hydrogène seul, le réactif de Fenton, le percarbonate et le carbonate

Quantité d'oxydant (x DSO)	H_2O_2 seul / Réactif de Fenton / adjuvants				Percarbonate de sodium (g)	Carbonate de sodium (g)
	H_2O_2 50% (mL)	$FeSO_4$, $7H_2O$ (g)	Acide citrique (g)	HPβCD (g)		
7,5	1,09	0,55	0,21	1,24	1,99	1,34
15	2,17	1,09	0,41	2,49	3,98	2,68
30	4,35	2,17	0,82	4,98	7,96	5,36

La teneur en HAP dans la terre a été analysée avant et après traitement (Chapitre II : 3.4). Dans le cas du percarbonate et du carbonate de sodium, le pH et la teneur en HAP du surnageant (Figure III-2) ont été mesurés (Figure III-4).

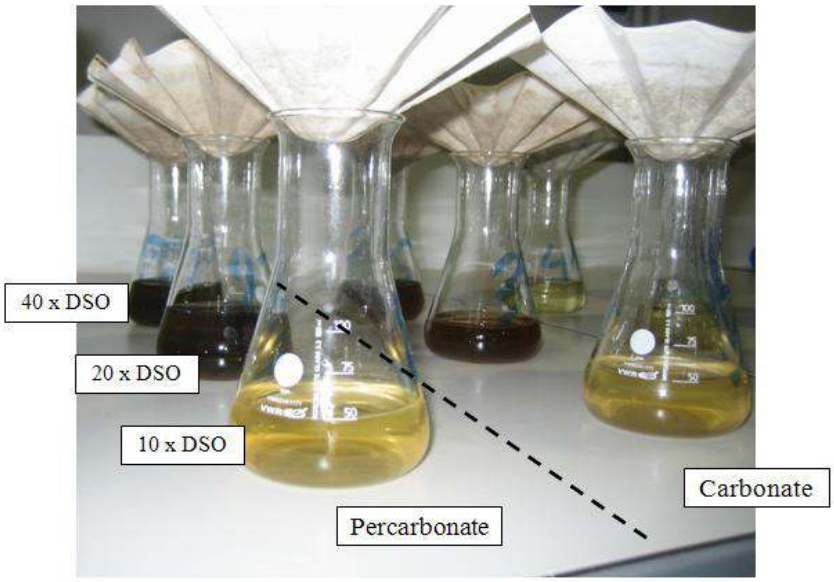


Figure III-2 : Surnageants des expériences avec le percarbonate et le carbonate

2.2.2 Avec le permanganate, persulfate et le percarbonate

Les expériences ont été menées de la même façon avec le persulfate de sodium activé ou non avec du H_2O_2 ($[H_2O_2]$:$[Na_2S_2O_8] \approx 5:1$) (Block *et al.*, 2004), le permanganate de potassium et le percarbonate de sodium à 7,5, 15 et 30 fois la DSO et à 11,2 fois la DSO hormis pour le persulfate (Tableau III-2). De nouveau, une expérience témoin sans oxydant et une avec du carbonate de sodium ont été effectuées.

Après 4 j de réaction, les suspensions de terre ont été traitées comme pour la série précédente. Avant d'être conservées au congélateur, la masse et l'humidité résiduelle des échantillons de terre traités ont été mesurées (Chapitre II : 3.1) et le surnageant a été conservé au réfrigérateur. Les HAP ont été analysés dans la terre avant et après traitement (Chapitre II : 3.4). Le pH du surnageant a été mesuré ainsi que la quantité résiduelle d'oxydant dans le cas du permanganate, du persulfate et du persulfate activé (Chapitre II : 3.6.2). Avec le percarbonate et le carbonate de sodium, le COT et la teneur en HAP du surnageant ont été également mesurés (Figure III-8).

Tableau III-2 : Expériences à doses élevées d'oxydant menées avec le permanganate, le persulfate, le percarbonate et le carbonate

Quantité d'oxydant (x DSO)	Persulfate activé		Percarbonate de sodium (g)	Carbonate de sodium (g)	Persulfate de sodium (g)	Permanganate de potassium (g)
	H_2O_2 50% (mL)	$Na_2S_2O_8$ (g)				
7,5	0,91	0,75	1,99	1,34	4,52	2,00
11,2	-	-	2,98	2,00	-	3,00
15	1,82	1,50	3,98	2,68	9,04	4,00
30	3,64	3,00	7,96	5,36	18,08	8,00

2.3 Résultats des expériences avec le peroxyde d'hydrogène, la réaction de Fenton, le percarbonate et le carbonate

Les concentrations finales en HAP dans les échantillons traités et les taux d'abattement en fonction du traitement et de la dose sont représentées sur la Figure III-3. Les concentrations en HAP dans le surnageant et le pH du surnageant après traitement au percarbonate et au carbonate en fonction de la dose sont données sur la Figure III-4.

Sur le plan analytique, la forte hétérogénéité de la terre TNM a conduit à des barres d'erreur relativement grandes sur la teneur en HAP (± 10% avec 3 réplicats analytiques). C'est pourquoi il s'est avéré nécessaire de faire systématiquement des triplicats. La préparation des échantillons, en particulier les étapes de séchage et broyage, ont été revues par la suite en vue de réduire l'incertitude.

2.3.1 Avec le réactif de Fenton et le peroxyde d'hydrogène

Les taux d'abattement obtenus avec le réactif de Fenton seul sont compris entre 0 et 30%. Ils ne sont pas corrélés à la dose d'oxydant utilisée (Figure III-3). Cela peut s'expliquer par deux raisons principales :

- d'une part, au moment de l'introduction des réactifs, un fort dégagement de chaleur et de vapeur a été observé pendant quelques minutes. Ce dégagement témoigne de la décomposition du peroxyde d'hydrogène, qui, de fait, n'a pas pu être utilisé pour l'oxydation.

- D'autre part, à concentration trop élevée, le peroxyde d'hydrogène ou le fer II peuvent inhiber l'action des radicaux générés (Huling et Pivetz, 2006 ; Rivas, 2006 ; Valderrama *et al.*, 2009) . Par conséquent, l'ajout en une seule fois d'une quantité élevée est contre-productif et un ajout progressif des réactifs serait plus approprié.

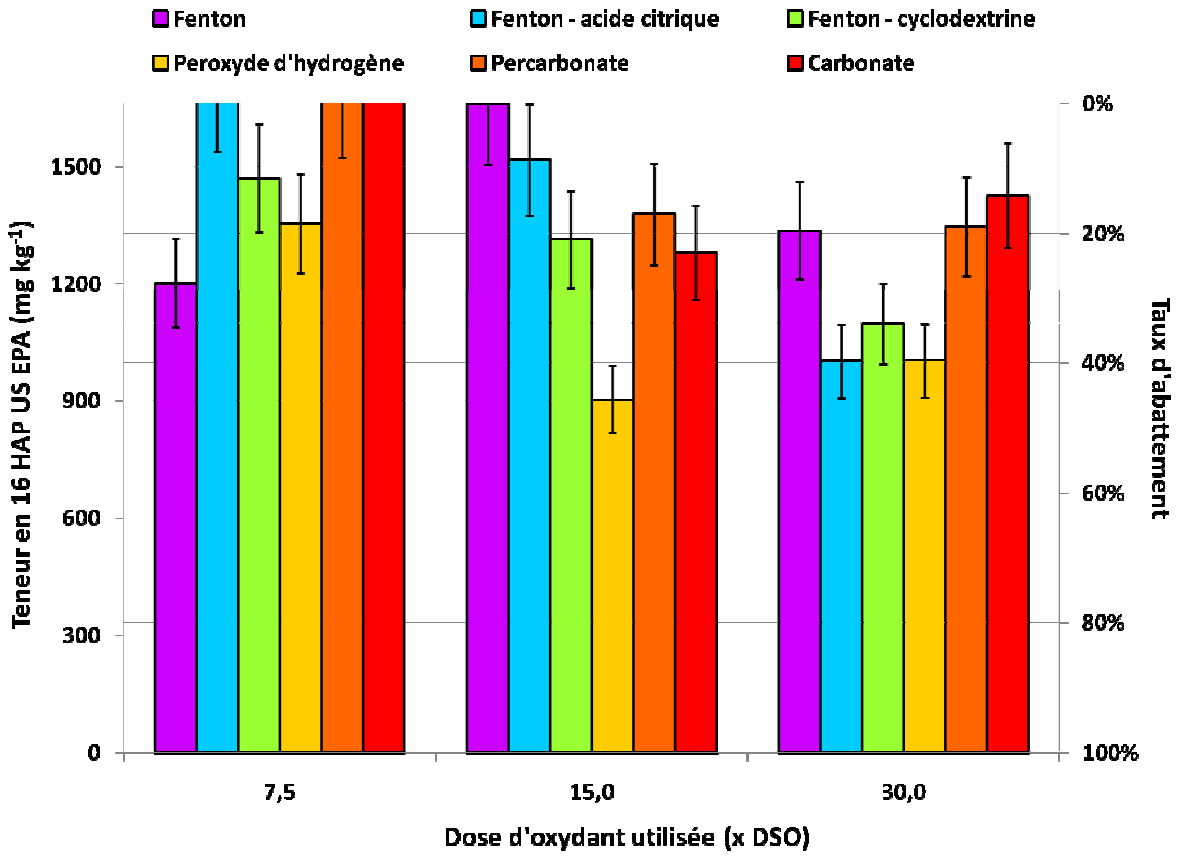


Figure III-3 : Résultats avec le réactif de Fenton et le percarbonate à doses élevées

Le peroxyde d'hydrogène, sans activation, a donné des résultats plus réguliers et sensiblement meilleurs, allant de 20 à 45% d'abattement (Figure III-3). Le dégagement de chaleur a été faible comparé à la réaction de Fenton. Cela signifie que le peroxyde d'hydrogène a réagi plus lentement et a été moins activé par les espèces métalliques endogènes que par le fer II ajouté pour la réaction de Fenton. Ainsi, sa plus grande persistance permet d'expliquer ces résultats. Ce résultat va à l'encontre de plusieurs travaux qui ont montré l'effet positif de l'activation par le fer II (Watts *et al.*, 2002 ; Baldrian *et al.*, 2005 ; Flotron *et al.*, 2005a ; Kang et Hua, 2005 ; Kang *et al.*, 2006 ; De Souza e Silva *et al.*, 2009b). Cela confirme l'hypothèse que les taux d'abattement plus faibles obtenus en présence de fer II seraient dus à un ajout trop rapide des réactifs. On note toutefois qu'au-delà de 15,0 fois la DSO, l'abattement n'augmente pas au-delà de 40 à 45%.

L'ajout d'acide citrique a donné des résultats intermédiaires, avec des abattements compris entre 0 et 40%, bien corrélés à la dose d'oxydant (Figure III-3). Le taux d'abattement n'a pas été amélioré significativement par rapport à la réaction de Fenton, mais la réaction a été moins rapide, comme l'a indiqué le dégagement de chaleur plus faible que celui observé avec la réaction de Fenton.

L'inhibition, au moins partielle, de l'action catalytique du fer II par l'acide citrique permet d'expliquer l'obtention de résultats intermédiaires entre le réactif de Fenton et le peroxyde d'hydrogène seul. Cependant, son effet chélatant (Seol et Javandel, 2008) a permis d'éviter la formation d'hydroxyde et carbonate de fer observés dans le cas contraire (précipité orange).

L'ajout de cyclodextrine n'a pas amélioré significativement l'efficacité du réactif de Fenton. Les taux d'abattement obtenus, compris entre 10 et 35%, sont voisins de ceux relevés avec l'acide citrique (Figure III-3). On observe également une réaction moins rapide que la réaction de Fenton avec un dégagement de chaleur modéré. Cela signifie que l'action catalytique du fer II a été en partie inhibée par l'action directe ou indirecte de la cyclodextrine. Par exemple, elle a provoqué la solubilisation d'une partie de la matière organique (surnageants bruns). Or les ions Fe^{2+} peuvent se combiner avec les composés organiques dissous et ne plus être actifs (Huling et Pivetz, 2006).

En conclusion, **une introduction progressive des réactifs semble préférable** afin d'améliorer l'efficacité du réactif de Fenton. Par ailleurs, **l'ajout d'acide citrique ou de cyclodextrine ne semble pas apporter de bénéfices significatifs**. Enfin, dans tous les cas, l'abattement maximal en HAP est de l'ordre de 40 à 45%.

2.3.2 Avec le percarbonate de sodium

Le percarbonate de sodium a été le moins performant de la série puisque les taux d'abattement sont restés inférieurs à 20% (Figure III-3). Ces résultats sont peu significatifs puisqu'ils sont comparables à ceux obtenus lors des expériences témoins avec une quantité équivalente de carbonate de sodium. Cela peut s'expliquer par l'impact négatif des ions carbonate générés sur le fer II (précipitation) et sur les radicaux (radical scavenging) (ITRC, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006). De plus, il provoque une augmentation de pH jusqu'à 10,5 (Figure III-4), ce qui défavorise l'action du peroxyde d'hydrogène libéré, surtout efficace en milieu acide (Bogan et Trbovic, 2003 ; Flotron *et al.*, 2005b ; Touzé *et al.*, 2005 ; De Souza e Silva *et al.*, 2009b).

Par ailleurs, à doses élevées, l'augmentation du pH et l'effet détergent du carbonate de sodium provoquent la solubilisation d'une partie de la matière organique, comme l'indique la couleur brune du filtrat (Figure III-2). On peut supposer que les HAP qui ne sont plus présents dans la terre en fin de réaction ont été transférés en phase liquide. Mais la mesure de la teneur en HAP dans le filtrat a montré que la masse de HAP en solution était négligeable par rapport à celle présente dans la terre avant traitement (< 0,3%) (Figure III-4).

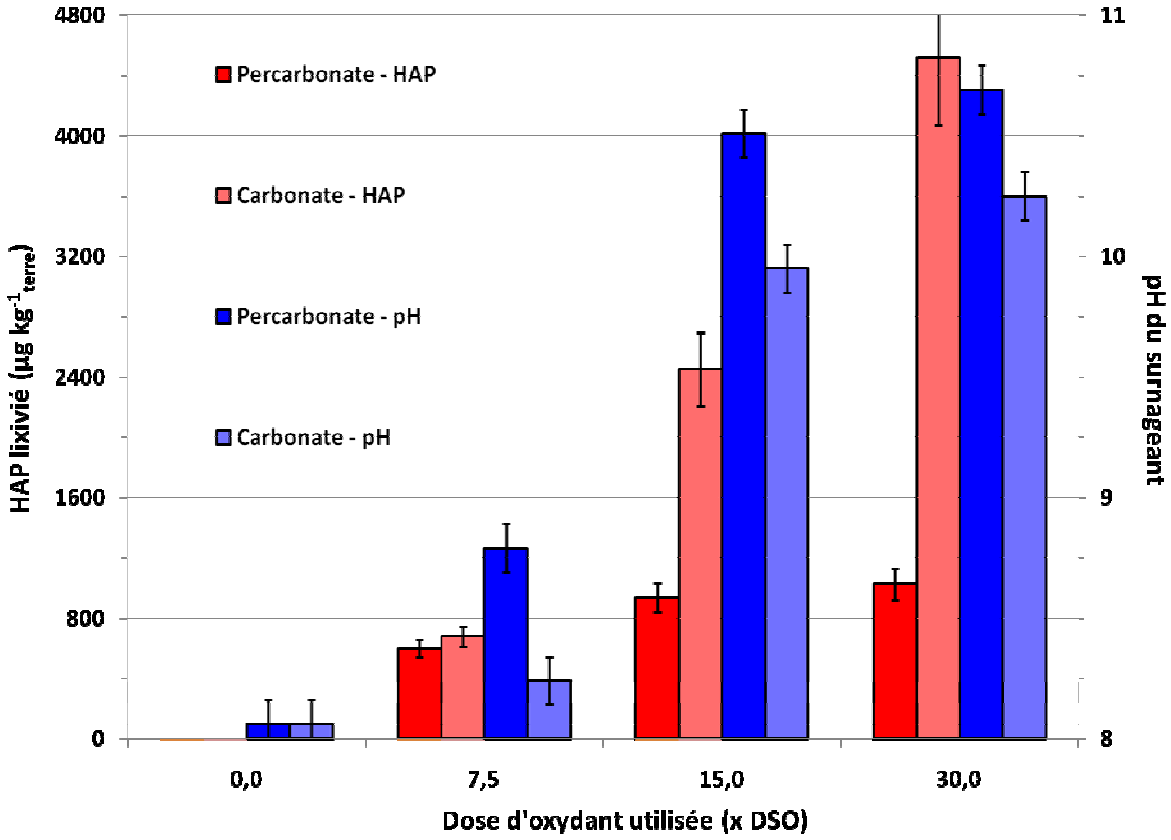


Figure III-4 : Masse de HAP lixiviée et pH du surnageant avec le percarbonate et carbonate

2.4 Résultats obtenus avec le permanganate, le persulfate et le percarbonate

Les concentrations finales en HAP et les taux d'abattement obtenus dans les échantillons traités par le permanganate, persulfate et percarbonate sont représentées en fonction du traitement et de la dose sur la Figure III-5. Les fractions d'oxydants consommés en fin de traitement au permanganate de potassium et au persulfate de sodium activé ou non sont présentées en fonction de la dose d'oxydant sur la Figure III-6.

Le pH du surnageant mesuré en fin de traitement est porté sur la Figure III-7 en fonction du traitement et de la dose d'oxydant utilisés. Dans le cas du percarbonate et du carbonate de sodium, le pH, le COT et la teneur en HAP mesurés dans le surnageant ont été rassemblés sur la Figure III-8.

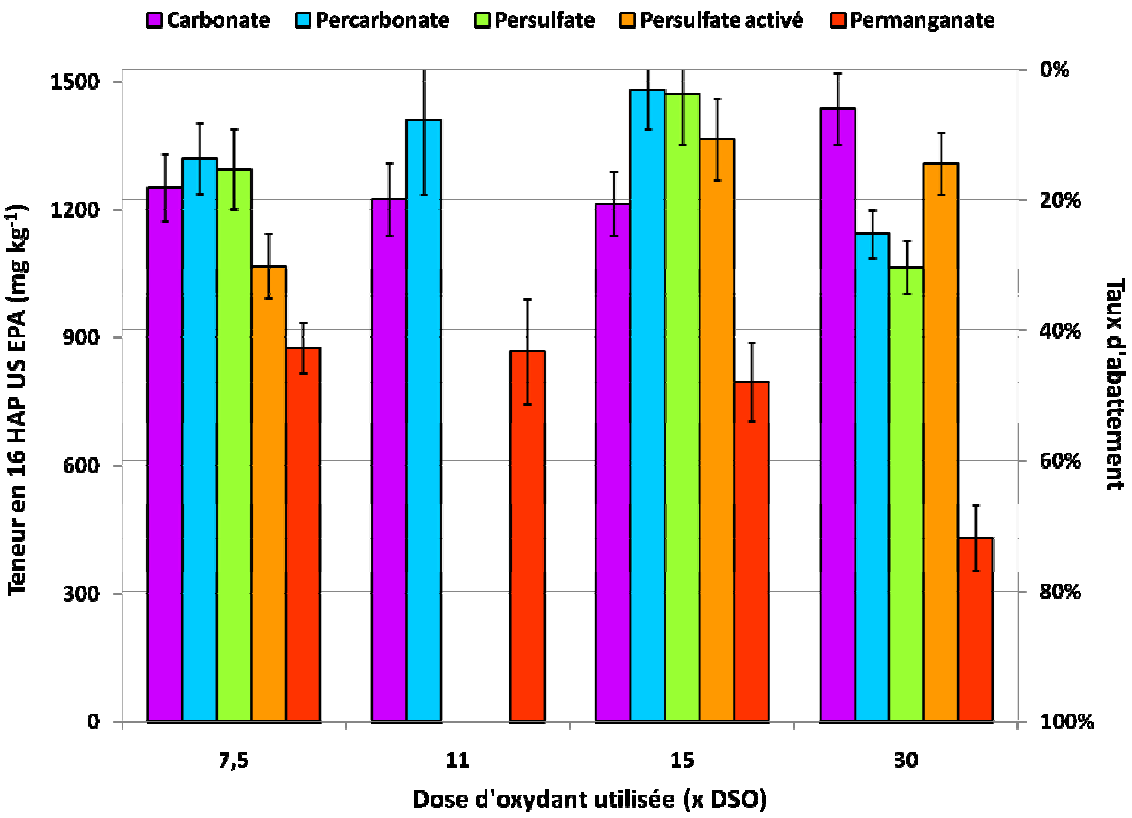


Figure III-5 : Résultats avec le percarbonate, le permanganate et le persulfate à doses élevées

2.4.1 Avec le permanganate de potassium

Le permanganate de potassium a donné les taux d'abattement les plus élevés, entre 40 et 70% (Figure III-5). Ce résultat peut s'expliquer en grande partie par sa grande persistance comparée aux autres oxydants. En effet, celle-ci favorise le traitement des HAP sorbés sur la matière organique ou séquestrés dans les microporosités. Les HAP sont partagés en une fraction disponible et une fraction non disponible (Chapitre I : 2.3.2) (Chen *et al.*, 2009). Or les processus de désorption et de déséquestration des HAP sont plus lents que la vitesse de dégradation des HAP par l'oxydant : ils correspondent à l'étape limitante. C'est pourquoi, l'oxydant doit persister suffisamment longtemps pour atteindre un taux d'abattement satisfaisant. Par ailleurs, l'existence d'une fraction non disponible permet d'expliquer la difficulté d'obtenir des taux d'abattement supérieurs à 70-80% par oxydation chimique.

L'efficacité du permanganate peut aussi s'expliquer par le fait qu'il puisse réagir sur toute l'échelle de pH (Chapitre I : 3.3), contrairement aux autres oxydants qui ont chacun un domaine de pH privilégié (Touzé *et al.*, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006). Or la terre TNM contient une quantité suffisante de calcaire (35,7 g kg^{-1}, Chapitre II : 2.2.1.3) pour tamponner le sol à un pH compris entre 7 et 8. Le permanganate est donc bien adapté au traitement de ce type de terre carbonatée.

La compétition avec la matière organique permet d'expliquer les doses d'oxydant élevées nécessaires, 30 fois la DSO, pour atteindre des taux d'abattement de 70%. En effet, le permanganate agit plutôt sur les molécules présentant des doubles liaisons carbone-carbone, des fonctions hydroxyles, carbonyles ou carboxyles (Dash *et al.*, 2009). Or, la terre TNM contient une grande quantité de matière organique dont une grande partie provient de la pyrolyse du charbon et correspond à divers hydrocarbures aromatiques (124 g kg^{-1}, Chapitre II : 2.2.1.3).

Plus de 90% du permanganate a réagi après 4 j de traitement (Figure III-6). Ce résultat est en accord avec les temps de traitement généralement choisis (Chen *et al.*, 2009 ; De Souza e Silva *et al.*, 2009a) : 12 à 72 h en réacteurs fermés agités pour des sols contaminés artificiellement.

Enfin, le traitement a produit une quantité non négligeable de dioxyde de manganèse (≈ 80% de la masse de permanganate introduite) sous forme de fines particules brun foncé. Leur dépôt localisé localisée et en grande quantité dans le milieu poreux peut être un inconvénient majeur pour la refonctionnalisation des sols (Sirguey *et al.*, 2008). En effet, elle peut impacter leurs fonctions biologiques en réduisant leur perméabilité (accès à l'eau) et leur porosité (accès à l'air). Cependant, des travaux récents ont montré qu'il était possible de stabiliser ces particules par l'ajout d'hexamétaphosphate de sodium (HMP) afin qu'elles se déposent plus lentement et donc sur une plus grande zone (Crimi et Ko, 2009 ; Crimi *et al.*, 2009).

2.4.2 Avec le persulfate de sodium

Le persulfate de sodium activé ou non a été moins efficace que le permanganate de potassium puisque les taux d'abattements étaient compris entre 5 et 30% (Figure III-5) alors que 55 à 70% du persulfate a été consommé (Figure III-6).

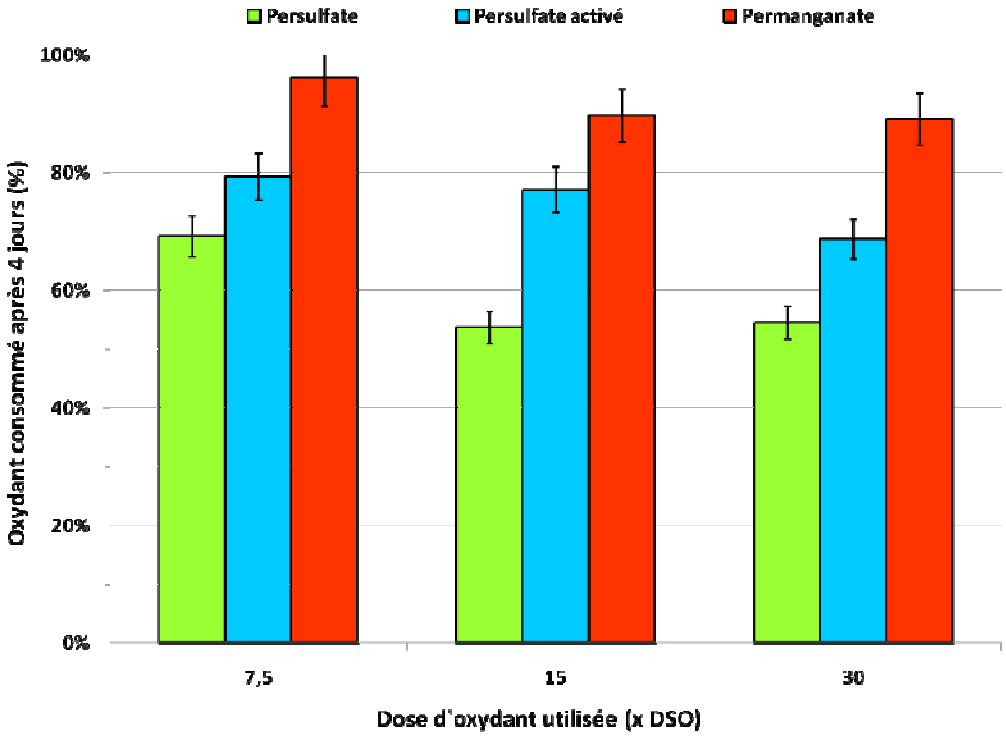


Figure III-6 : Fraction d'oxydant consommé (%) après 4 j de traitement

Cela peut s'expliquer en premier lieu par sa consommation moins rapide qui traduit une vitesse plus lente de dégradation des composés organiques que le permanganate de potassium. Il est difficile de comparer avec les résultats de la littérature car le persulfate peut être activé soit en élevant la température (40 °C), soit en ajoutant du fer II ou du peroxyde d'hydrogène (Nadim *et al.*, 2006 ; Andreottola *et al.*, 2009 ; Richardson *et al.*, 2011). On arrive ainsi à une grande diversité de résultats et de conclusions.

En second lieu, cela pourrait être dû à une compétition avec la matière organique moins favorable pour les HAP que le permanganate de potassium. En effet, nous remarquons, à 30 fois la DSO par exemple, que le rapport entre la quantité d'oxydant consommée (en %) et la quantité de HAP dégradée (en %) est égal à environ 0,78 pour le permanganate et 0,55 pour le persulfate. Il n'existe pas, à notre connaissance, de référence portant sur la sélectivité des différents oxydants lorsqu'ils sont mis en contact avec un mélange complexe de composés organiques. Cependant, les études de cas montrent que la demande naturelle en oxydant du persulfate (quantité consommée par les composés organiques non ciblés) est généralement moins élevée que celle du permanganate (Brown, 2003 ; ITRC, 2005 ; Touzé *et al.*, 2005). Toutefois, ce paramètre dépend beaucoup de la composition chimique du sol, en particulier de la quantité et de la nature de la matière organique du sol traité.

Enfin, la chute du pH à doses élevées (jusqu'à 2 sans activation, Figure III-7), déjà relevée par ailleurs (Nadim *et al.*, 2006 ; Richardson *et al.*, 2011), pourrait être une autre raison de l'efficacité limitée du persulfate. En effet, cet oxydant est surtout efficace en milieu basique (Block *et al.*, 2004 ; Huling et Pivetz, 2006 ; Liang *et al.*, 2007).

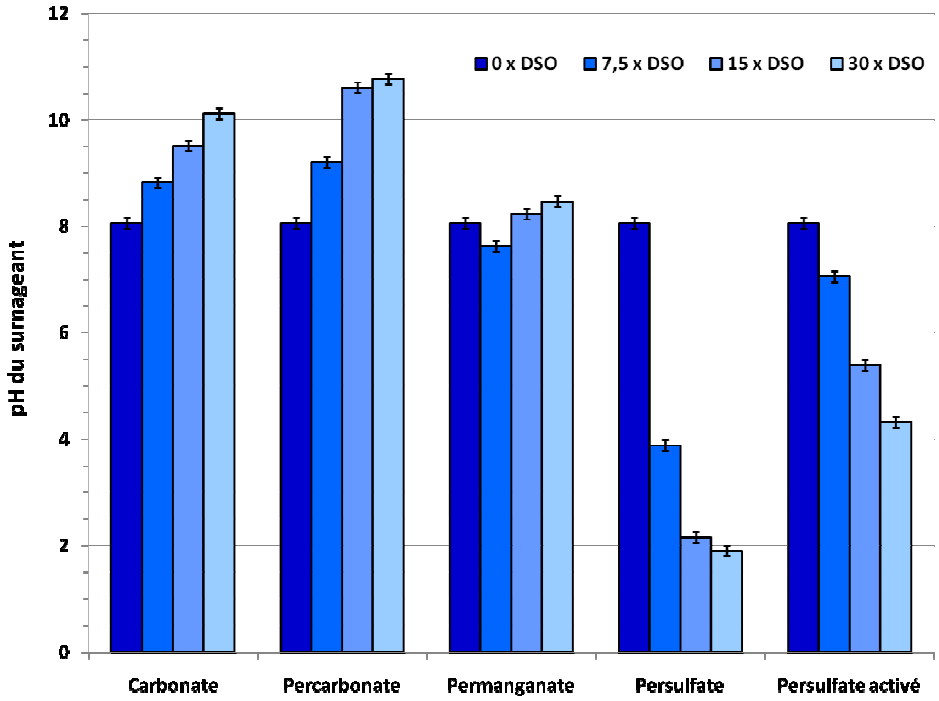


Figure III-7 : pH du surnageant lors de la 2ème série d'expériences à doses d'oxydant élevées

L'activation du persulfate par le peroxyde d'hydrogène a été bénéfique à 7,5 fois la DSO (30% d'abattement au lieu de 15%, Figure III-5) tandis qu'elle a été contre-productive à 30 fois la DSO (15% d'abattement au lieu de 30%). Par ailleurs, elle a accéléré la consommation du persulfate puisqu'après 4 jours de traitement 70 à 80% a été consommé au lieu de 55 à 70% sans activation (Figure III-6). Le taux d'abattement n'est ainsi pas bien corrélé à la dose d'oxydant utilisée. Cela pourrait s'expliquer par une consommation trop rapide du peroxyde d'hydrogène (catalyseur) qui est introduit en une seule fois. Dans ce cas, un ajout progressif et en alternance des réactifs serait plus approprié.

Contrairement au permanganate, le persulfate ne génère pas de précipités et dans le cas de la terre TNM, il persiste plus longtemps (Figure III-6). Par conséquent, il risque d'impacter davantage et de façon irréversible les fonctions biologiques des sols traités et nuire ainsi à leur refonctionnalisation. Une étude en colonne (Richardson *et al.*, 2011) a montré cependant que l'impact de doses modérées de persulfate, bien qu'élevé, était seulement temporaire.

2.4.3 Avec le percarbonate de sodium

Comme lors de la 1ère série (2.3.2), le percarbonate de sodium a été le moins efficace (5 à 25% d'abattement, Figure III-5). Ces résultats sont comparables à ceux des expériences témoins effectuées avec une quantité équivalente de carbonate de sodium. La hausse du pH et les ions carbonate générés permettent d'expliquer ce résultat (2.3.2). L'augmentation du pH et l'effet détergent du carbonate de sodium provoquent une solubilisation d'une partie de la matière organique : le COT atteint 9 g kg^{-1} (Figure III-8). On observe ainsi une corrélation positive entre la dose de percarbonate utilisée, le pH, le COT et la teneur en HAP dans le surnageant.

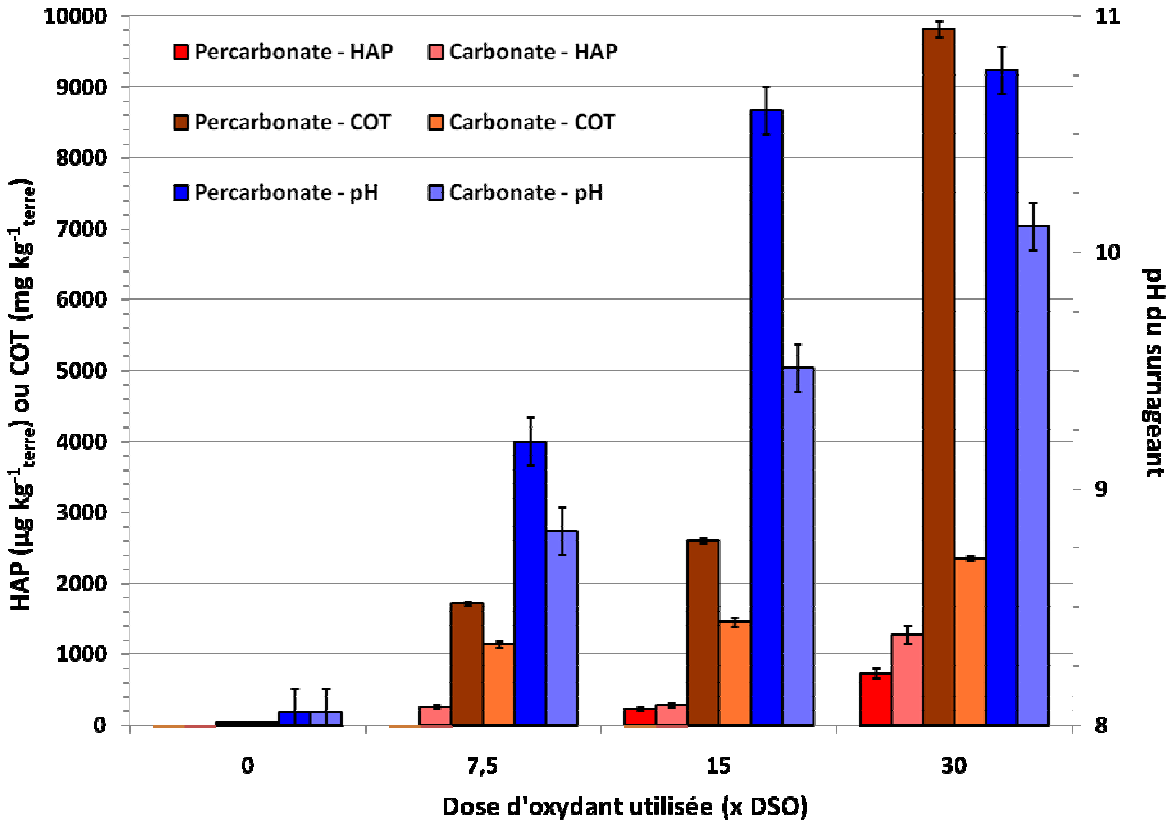


Figure III-8 : Teneur en HAP, COT et pH du surnageant avec le percarbonate et le carbonate

Cependant, la quantité de HAP lixiviée reste négligeable par rapport à celle présente dans la terre avant traitement (< 0,1%). La lixiviation des HAP ne peut donc pas être la cause de l'abattement compris entre 5 et 25%.

2.5 Conclusion

En vue de sélectionner les oxydants les mieux adaptés à la terre TNM, les premières expériences de traitement ont été effectuées avec des quantités d'oxydants relativement élevées (7,5 à 30 fois la DSO).

Parmi les oxydants étudiés, le permanganate de potassium a permis d'atteindre les meilleurs taux d'abattement (40 à 70%). Sa persistance est adaptée à la lenteur des processus de désorption ou de déséquestration des HAP peu disponibles dans la terre TNM. Ses performances pourraient également être dues à un caractère moins défavorable de la compétition avec les autres composés organiques. Par ailleurs, le permanganate est actif en milieu acide, neutre ou basique, contrairement aux autres oxydants qui ont un domaine de pH privilégié. Cependant, il pourrait être moins favorable à la refonctionnalisation des terres après traitement car il entraîne la formation de dioxyde de manganèse (Sirguey *et al.*, 2008). C'est notamment pour cette raison qu'il n'avait pas été retenu pour le projet OXYSOL.

Le persulfate de sodium a été moins efficace que le permanganate de potassium (5 à 30% d'abattement). Ce résultat peut correspondre au fait qu'il ait réagi moins rapidement que le permanganate, de plus la compétition avec les autres composés organiques semble avoir été plus défavorable. En outre, il a induit une forte chute du pH alors qu'il est plus efficace en milieu basique (Block *et al.*, 2004). Son activation par du peroxyde d'hydrogène a été bénéfique à 7,5 fois la DSO mais elle nécessite d'introduire progressivement les réactifs. Enfin, il semble plus adapté à la refonctionnalisation des terres traitées que le permanganate.

Le réactif de Fenton a présenté des résultats que l'on peut qualifier de moyens (0 à 30% d'abattement), non corrélés à la dose d'oxydant utilisée. Cela peut s'expliquer par sa très faible persistance, peu adapté à la faible disponibilité des HAP dans la terre TNM. De plus, l'apport en une seule fois des réactifs s'est avéré contre-productif, c'est pourquoi leur ajout progressif et en alternance est étudié par la suite. Enfin, les conditions de pH et la forte teneur en carbonate sont défavorables (radical scavenging et précipitation de Fe^{2+}). De meilleurs résultats ont été obtenus avec le peroxyde d'hydrogène sans fer II (20 à 45% d'abattement) qui a réagi moins violemment que le réactif de Fenton et a donc été plus persistant. L'ajout d'acide citrique ou de cyclodextrine avec le réactif de Fenton a donné des résultats intermédiaires : il semble qu'ils aient inhibé directement ou indirectement l'effet catalytique du fer II.

Dans le cadre d'une refonctionnalisation des terres traitées, l'utilisation de peroxyde d'hydrogène est intéressante car il libère du dioxygène qui favorise l'activité biologique des sols après traitement.

Enfin, le percarbonate de sodium a été l'oxydant le moins efficace (5 à 25% d'abattement). L'augmentation du pH et les ions carbonate qu'il génère limitent probablement l'action du peroxyde d'hydrogène qu'il libère. Il provoque également la solubilisation d'une partie de la matière organique cependant, la quantité de HAP lixiviée est négligeable (2.4.3).

3 Oxydation en réacteurs fermés à doses modérées

3.1 Principe

L'objectif de cette deuxième partie a été de travailler avec des quantités d'oxydant plus faibles (0,75 à 16 fois la DSO) en vue d'améliorer la faisabilité technico-économique et de limiter les impacts des oxydants sur les fonctions des sols. De plus, suite aux conclusions précédentes, dans le cas du réactif de Fenton et du persulfate activé, l'ajout des réactifs a été effectué progressivement et en alternance.

3.2 Mode opératoire

3.2.1 Avec le permanganate et le persulfate

Les expériences ont été menées en réacteurs fermés suivant le même protocole (2.2.1). Le persulfate de potassium et le permanganate de potassium ont été utilisés à des doses égales à 0,75 ; 1,5 et 3 fois la DSO (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Expériences à doses modérées d'oxydant avec le permanganate et le persulfate

Quantité d'oxydant (x DSO)	Permanganate de potassium (mg)	Persulfate de potassium (mg)
0,75	210	450
1,5	410	910
3	810	1 820

3.2.2 Avec le réactif de Fenton et le persulfate activé

Le réactif de Fenton a été utilisé avec un rapport molaire $[H_2O_2]$:$[FeSO_4]$ ≈ 10:1 et le persulfate de sodium a été activé avec du peroxyde d'hydrogène dans un rapport molaire $[H_2O_2]$:$[Na_2S_2O_8]$ ≈ 10:1. Nous avons travaillé avec des doses égales à 1 ; 2 ; 4 ; 8 et 16 fois la DSO (Tableau III-4). 60 g de terre ont été mis en suspension dans 120 mL d'eau ultra-pure dans un flacon de 250 mL placé sur une table d'agitation à 250 tr min^{-1}. Les flacons ont été recouverts de papier aluminium.

Cette fois-ci, les réactifs ont été introduits en plusieurs fois et en alternance. Avec le persulfate activé, après avoir agité l'eau et la terre pendant 5 min, 70 mg de persulfate de sodium ont été introduits dans le flacon, puis 1 min après, 140 µL de peroxyde d'hydrogène à 50%. Nous avons laissé réagir pendant 5 min avant de réitérer l'opération autant de fois que nécessaire pour atteindre la dose désirée (Tableau III-4). Pour le réactif de Fenton, on a procédé par ajouts de 80 mg de sulfate de fer II heptahydraté et de 160 µL de peroxyde d'hydrogène à 50%. Un essai témoin a été effectué en procédant de la même façon mais sans ajout de réactif.

Tableau III-4 : Expériences menées à doses modérées avec le réactif de Fenton et le persulfate activé

Quantité d'oxydant (x DSO)	Nombre d'ajouts	Réactif de Fenton		Persulfate activé	
		H_2O_2 50% (mL)	$FeSO_4,7H_2O$ (g)	H_2O_2 50% (mL)	$Na_2S_2O_8$ (g)
1	5	0,8	0,4	0,7	0,35
2	10	1,6	0,8	1,4	0,7
4	20	3,2	1,6	2,8	1,4
8	40	6,4	3,2	5,6	2,8
16	80	12,8	6,4	11,2	5,6

Tous les flacons ont été agités pendant environ 9 h. A la fin du traitement, le pH du surnageant a été mesuré puis il a été conservé au congélateur (-18 °C) avant lyophilisation.

3.3 Résultats

Les résultats de dégradation sont rassemblés sur la Figure III-9. La teneur résiduelle en HAP et le taux d'abattement correspondant sont présentés en fonction du traitement et de la dose d'oxydant utilisés. Le pH des surnageants, mesuré dans le cas du réactif de Fenton et du persulfate activé, est présenté sur la Figure III-10, en fonction de la dose d'oxydant utilisée.

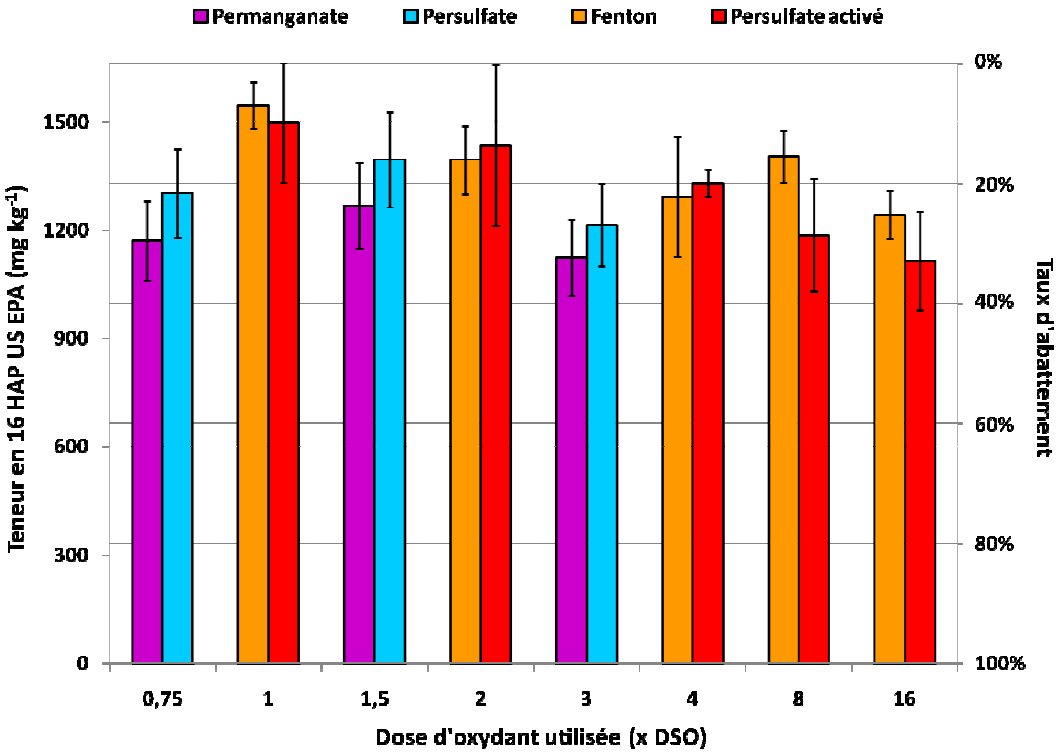


Figure III-9 : Résultats des traitements avec des doses modérées d'oxydant (permanganate, persulfate activé ou non, réactif de Fenton)

3.3.1 Avec le permanganate et le persulfate

De nouveau (2.4.1), à dose équivalente, le meilleur taux d'abattement a été obtenu avec le permanganate de potassium (environ 35% avec 3 fois la DSO, Figure III-9). Sa persistance (plusieurs jours) est adaptée à la faible disponibilité des HAP dont la désorption ou la déséquestration constituent l'étape limitante de la dégradation des HAP (Chen *et al.*, 2009). Par ailleurs, il est efficace au pH de la terre TNM compris entre 7 et 8. Cependant le taux d'abattement reste limité avec des doses « raisonnables » d'oxydant. Cela signifie qu'il y a une forte compétition lors de l'oxydation chimique entre les HAP (1,5 g kg^{-1}) et les autres composés organiques (124 g kg^{-1}) (Brown *et al.*, 2003).

Le persulfate de sodium sans activation a donné des taux d'abattement sensiblement moins élevés, environ 25% avec 3 fois la DSO (Figure III-9). Il semble que la compétition entre les HAP et la matière organique lui soit moins favorable (2.4.2). De plus, sa cinétique plus lente que celle du permanganate permet d'expliquer les taux d'abattement plus faibles après 4 j.

Par ailleurs, on constate que ces résultats sont comparables à ceux obtenus à doses élevées qui étaient de 5 à 30% d'abattement pour 7,5 à 30 fois la DSO. L'ajout en une fois de grande quantité de persulfate est donc contre-productif. Cela peut s'expliquer par les mêmes raisons que précédemment : chute du pH et inhibition des radicaux sulfates générés en raison des concentrations trop élevées en persulfate.

3.3.2 Avec le réactif de Fenton et le persulfate activé

Nous avons obtenu respectivement 30% et 20% d'abattement à 8 fois la DSO et jusqu'à 35% et 25% d'abattement à 16 fois la DSO (Figure III-9). Comparativement aux expériences précédentes (2.3.1 et 2.4.2), l'ajout progressif et en alternance des réactifs a permis d'obtenir des résultats équivalents avec des quantités moins élevées d'oxydants. De plus, on constate cette fois une corrélation positive entre le taux d'abattement obtenu et la dose d'oxydant employée. Cela confirme que l'usage de quantités élevées de ces réactifs, en une seule fois, est contre-productif en raison de leur faible persistance et d'une inhibition des radicaux lorsque la concentration en oxydant est trop élevée (Huling et Pivetz, 2006).

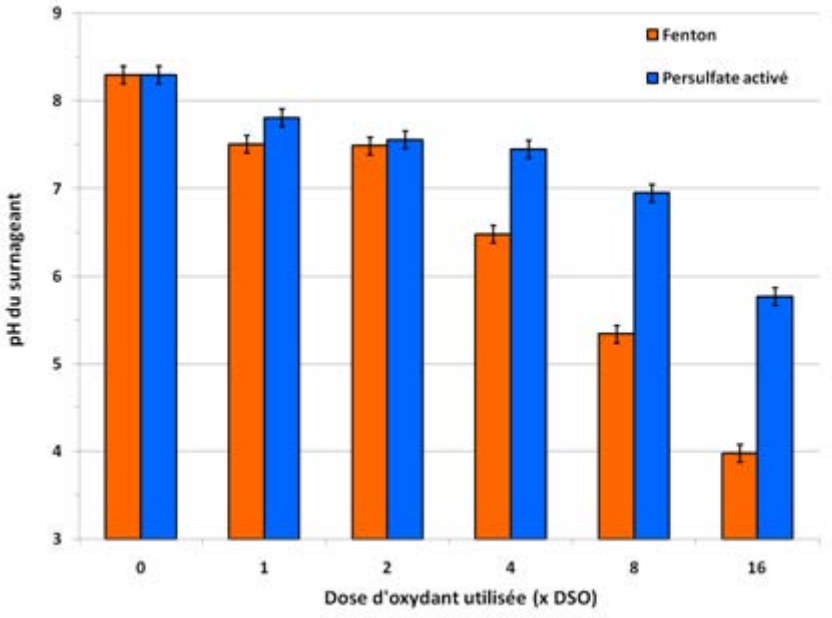


Figure III-10 : pH du surnageant à doses modérées de persulfate activé ou réactif de Fenton

Cependant, ces deux traitements, qui font intervenir des radicaux, restent moins efficaces à doses équivalentes que le permanganate et le persulfate non activé, qui réagissent principalement voire uniquement par oxydo-réduction. Il semble donc que les traitements par voie radicalaire soient défavorisés dans le cas de la terre TNM. Cela pourrait s'expliquer par sa teneur en carbonate de calcium (35,7 g kg^{-1}) qui peut inhiber l'action des radicaux (Touzé *et al.*, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006 ; Liang *et al.*, 2006). De plus, dans le cas du réactif de Fenton, les ions carbonate ont tendance à faire précipiter les ions Fe^{2+} nécessaires à l'activation. En outre, dans le cas du persulfate activé, la diminution progressive du pH (Figure III-10) défavorise son action (Block *et al.*, 2004). Par ailleurs, la faible persistance de ces deux réactifs est moins adaptée à la terre TNM où les HAP sont peu disponibles et dont les processus de désorption ou déséquestration sont relativement lents (Chen *et al.*, 2009). Enfin, comme les radicaux sont des espèces très réactives et moins spécifique que les molécules d'oxydant, ils risquent d'être davantage défavorisés par la compétition entre les HAP et la matière organique du sol à traiter (Jonsson *et al.*, 2006 ; Ferrarese *et al.*, 2008 ; Valderrama *et al.*, 2009 ; Richardson *et al.*, 2011).

3.4 Conclusion

Les quantités d'oxydant utilisées précédemment étaient très élevées en vue d'une application à grande échelle, à un coût raisonnable et avec des impacts limités. C'est pourquoi, on a travaillé à partir de doses plus faibles, comprises entre 0,75 et 16 fois la DSO.

Le permanganate de potassium a de nouveau été le plus efficace avec 35% d'abattement à 3 fois la DSO. Sa persistance pendant plusieurs jours est appropriée au traitement de la terre TNM contaminées par des HAP peu disponibles. Cependant la compétition avec les autres composés organiques limite les performances de l'oxydation chimique et induit une demande élevée en oxydant. Enfin, le permanganate est adapté aux conditions de pH de la terre TNM.

Le persulfate de sodium a été un peu moins efficace avec 25% d'abattement à 3 fois la DSO. Lui aussi persiste plusieurs jours, ce qui semble être un avantage, cependant la chute du pH qu'il entraîne peut le défavoriser. Enfin, par rapport au permanganate, il réagit plus lentement et la compétition entre les HAP et la matière organique pourrait être moins favorable.

Dans le cas du persulfate activé et du réactif de Fenton, l'ajout progressif et en alternance des réactifs a été bénéfique avec 30% et 20% d'abattement respectivement à seulement 8 fois la DSO. Cependant, ces deux traitements, qui font intervenir des radicaux, restent moins efficaces à doses équivalentes que le permanganate et le persulfate non activé, réagissant par oxydo-réduction. Il semble donc que les traitements par voie radicalaire soient moins adaptés à la terre TNM. Cela s'explique principalement la faible persistance de ces réactifs et des radicaux générés qui sont moins adaptés à la faible disponibilité des HAP (processus de désorption ou déséquestration lent). De plus, la faible spécificité des radicaux accroit la compétition entre les HAP (4 g kg^{-1}) et la matière organique (124 g kg^{-1}) du sol à traiter. Enfin, l'action des radicaux peut être inhibée par la teneur élevée en carbonate de calcium (35,7 g kg^{-1}) qui fait précipiter également les ions Fe^{2+} dans le cas du réactif de Fenton.

4 Conclusion des expériences en réacteurs fermés

Comparés aux composés chlorés volatils ou aux BTEX, les HAP sont beaucoup plus difficile à traiter par oxydation chimique (Huling et Pivetz, 2006). Ils sont plus récalcitrants et souvent peu disponibles dans les terres anciennement contaminés. L'oxydation chimique est alors limitée par la lente désorption ou déséquestration des HAP.

De plus, les terres de cokerie présentent en général une forte teneur en matière organique, en majorité d'origine anthropique, qui induit une demande élevée en oxydant. Ce phénomène est d'autant plus défavorable que l'oxydant ou les radicaux générés sont puissants et donc peu spécifiques.

Enfin, la teneur en carbonate relativement élevée dans ce type de terre peut inhiber les processus radicalaires et par conséquent défavoriser le réactif de Fenton ou le persulfate activé (ITRC, 2005 ; Touzé *et al.*, 2005 ; Liang *et al.*, 2006). Les ions carbonates sont aussi responsables de la précipitation du fer II et les conditions de pH ne sont pas toujours favorables.

Ces trois principaux facteurs, qui dépendent de la terre à traiter, permettent d'expliquer les taux d'abattement limités (< 70%) obtenus malgré l'utilisation de quantités élevées d'oxydant. Les expériences mettent ainsi en évidence l'existence d'une **fraction de HAP non disponible**.

Avec des quantités raisonnables d'oxydant d'un point de vue technico-économique, on a obtenu au mieux un taux d'abattement de 35% avec le permanganate de potassium (à 3 fois la DSO). Les meilleurs résultats du permanganate s'expliquent principalement par sa persistance pendant plusieurs jours et éventuellement une compétition entre les HAP et les autres composés organiques moins défavorable. A l'opposé, la réaction très rapide du réactif de Fenton ou du persulfate activé (quelques min à quelques h) et la faible spécificité des radicaux générés sont moins adaptés à la faible disponibilité des HAP et à la teneur élevée en matière organique. Cependant, l'ajout progressif et en alternance des réactifs permet d'améliorer leur performance : à 8 fois la DSO, le taux d'abattement est d'environ 20% pour le réactif de Fenton et de 30% pour le persulfate activé. Enfin, bien que persistant, le persulfate de sodium s'est avéré moins efficace que le permanganate de potassium (25% d'abattement à 3 fois la DSO). De plus, introduit en grande quantité, il diminue fortement le pH, ce qui défavorise son action sur les HAP.

Dans le cadre de notre projet, le choix de l'oxydant ne dépend pas seulement de son efficacité en terme de dépollution mais également de sa compatibilité avec une refonctionnalisation des terres après traitement. Or l'impact du permanganate sur la qualité et les fonctions des sols est élevé et durable en raison de la persistance de l'oxydant et du dioxyde de manganèse produit.

En effet, le permanganate résiduel a un fort impact biologique et le dioxyde de manganèse entraine la diminution de la perméabilité et de la porosité des sols (Sirguey *et al.*, 2008). De même, comparé au persulfate activé, le persulfate sans activation a un impact biologique plus élevé et durable en raison de sa plus grande persistance et des quantités plus élevées de persulfate nécessaires. Une étude menée en colonne (Richardson *et al.*, 2011) a cependant montré qu'en quantité raisonnable (2 fois la DSO), le persulfate a un impact élevé sur les fonctions biologiques du sol traité mais seulement temporaire.

Au contraire, le réactif de Fenton a un impact seulement temporaire sur les fonctions des sols traités et peut même à moyen terme devenir favorable à leur refonctionnalisation. En effet, la réaction libère pendant le traitement beaucoup de dioxygène au sein du sol, ce qui favorise par la suite l'activité microbienne.

En conclusion, le réactif de Fenton et le persulfate activé par H_2O_2 semblent être des bons compromis pour traiter la terre contaminée et la refonctionnaliser ensuite. Cependant, avec des doses modérées d'oxydant ($\leq$ 8 fois la DSO), le taux d'abattement reste inférieur à 30% en réacteurs fermés avec des suspensions de terre polluée. Par conséquent, il faudra chercher à améliorer les performances de l'oxydation chimique et se rapprocher progressivement des conditions du terrain (systèmes ouverts, terres non tamisées, conditions insaturées, grande échelle). Enfin, il faudra évaluer l'impact des différents facteurs qui limitent l'efficacité de l'oxydation chimique tels que la faible disponibilité des HAP, la teneur élevée en carbonate ou en matière organique.

Chapitre IV : Traitement en systèmes ouverts, de la colonne de laboratoire au lysimètre

1 Introduction

Les expériences en réacteurs fermés ont permis d'évaluer l'efficacité des oxydants usuels dans des conditions de contact solide/liquide très favorables, puisque qu'on a utilisé des suspensions de terre tamisée. Mais ces conditions sont éloignées de celles de l'échelle du terrain. En effet, elles ne permettent pas de prendre en compte les facteurs liés à la circulation des fluides dans le milieu poreux, qu'il s'agisse des éventuelles hétérogénéités de distribution des oxydants, de l'hétérogénéité du milieu poreux, du profil de vitesse, de couplage chimie/transport avec la compétition diffusion/réaction. Nous avons cherché à nous placer dans des situations plus représentatives, et pour cela nous avons effectué des expériences en réacteurs ouverts. Dans le cadre de ce travail, il s'agissait de se placer en système d'écoulement en conditions non saturées, assez difficile à contrôler, surtout avec des solutions susceptibles de créer des problèmes d'engorgement.

Notre premier objectif était d'acquérir rapidement de premiers résultats en vue d'optimiser le traitement (choix de l'oxydant, de la dose utilisée et des paramètres d'injection : débit, concentration, mode opératoire). C'est pourquoi nous avons choisi de travailler avec un système très simplifié, il s'agissait d'entonnoirs dans lesquels la terre était placée et arrosée d'oxydant. Toutefois ce système ne permet pas un contrôle suffisant de l'hydrodynamique. C'est pourquoi nous l'avons amélioré en vue de favoriser la percolation des solutions injectées et réduire les problèmes d'engorgement rencontrés principalement lors de l'utilisation de peroxyde d'hydrogène.

Notre deuxième objectif était de fournir une courbe dose-réponse (taux d'abattement vs dose d'oxydant utilisée) pour les deux oxydants retenus dans le cadre du projet OXYSOL pour les expériences en lysimètre. Ces deux oxydants étaient le réactif de Fenton et le persulfate activé. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Fabien Laurent, doctorant au LIMOS – LSE qui étudiait plus spécifiquement l'impact de l'oxydation chimique sur les fonctions des sols traités et leur refonctionnalisation.

Une fois ces deux objectifs atteints, nous avons cherché à mettre en œuvre les réactions avec les deux oxydants choisis en conditions contrôlées en colonne de laboratoire. Notre objectif était également d'observer le profil de dégradation des HAP au sein de la colonne de terre traitée par simple percolation des solutions oxydantes.

Ensuite, nous avons choisi un système mieux contrôlé du point de vue de l'écoulement, une colonne en inox avec un dispositif d'alimentation adapté.

Enfin, nous sommes passés à l'échelle du lysimètre. Le traitement a été réalisé dans quatre lysimètres instrumentés remplis de terre contaminée. Cette campagne d'expérimentation a été menée par une équipe constituée des partenaires scientifiques et industriels du projet OXYSOL (GISFI, BRGM, TVD, Solvay). Cette campagne avait pour objectif non seulement l'étude de l'oxydation à plus grande échelle, mais aussi le suivi de la réaction par méthodes géophysiques, l'étude de l'impact de l'oxydation sur les caractéristiques et fonction du sol et la refonctionnalisation. Dans le cadre de ce travail, nous présentons uniquement les résultats sur l'oxydation.

2 Expériences à l'échelle du laboratoire

2.1 Expériences préliminaires en systèmes simplifiés

2.1.1 Principe

Ces expériences visaient à évaluer rapidement, en système simplifié, les performances de l'oxydation chimique en système ouvert en conditions non saturées en fonction de l'oxydant choisi, de la dose utilisée, de sa concentration, du mode et du débit d'injection. Pour tester rapidement de nombreuses conditions, nous avons utilisé de simples entonnoirs dans lesquels un échantillon de terre était arrosé par des solutions d'oxydant.

2.1.2 Mode opératoire

Pour cette partie, on a utilisé soit l'échantillon de 20 kg de terre TNM séché et tamisé à 2 mm, soit des échantillons de terre TNM séchés puis tamisés à 5 ou 10 mm. Quatre séries d'expériences ont été menées (Tableau IV-1) : la première avec 200 g de terre dans des entonnoirs Büchner (diamètre ≈ 7,5 cm ; hauteur ≈ 5 cm), les trois autres avec 100 g de terre dans des entonnoirs côniques (diamètre ≈ 9,5 cm ; hauteur ≈ 7 cm, Figure IV-1). Un filtre à café (taille n°4 en cellulose) a été au préalable placé dans l'entonnoir afin de retenir les particules solides.

Tableau IV-1 : Données relatives aux expériences menées en entonnoirs Büchner ou côniques

	Granulométrie (mm)	Dose (x DSO)	Oxydant	Concentration ($g\ L^{-1}$)	Temps de passage (min)	Séquence d'injection
1ère série	2 et 10	1,5	H_2O_2 + $FeSO_4,7H_2O$	18	30	3 x 50 mL
				solide	-	3 x 740 mg
2ème série	2	0,75 et 1,5	H_2O_2 + $FeSO_4,7H_2O$	2,5 ; 5	15	5 ; 10 ; 20 x 26 mL
				2 ; 4	15	5 ; 10 ; 20 x 26 mL
			$KMnO_4$	4 ; 8	15	-
			$K_2S_2O_8$	10 ; 20	15	-
			$K_2S_2O_8$ + H_2O_2	10 ; 20	15	5 ; 10 ; 20 x 26 mL
				1,25 ; 2,5	15	5 ; 10 ; 20 x 26 mL
			$K_2S_2O_8$ + $FeSO_4,7H_2O$	20 ; 40	15	5 ; 10 ; 20 x 26 mL
				2 ; 4	15	5 ; 10 ; 20 x 26 mL
3ème série	2	1,1	H_2O_2 + $FeSO_4,7H_2O$	1,25	30	5 x 30 mL j^{-1} pendant 5 j
				solide	-	5 x 150 mg j^{-1} pendant 5 j
			$K_2S_2O_8$	10	180	150 mL j^{-1} pendant 5 j
4ème série	5	1 à 35	H_2O_2 + $FeSO_4,7H_2O$	10	15	Co-injection
				8	15	

Nous avons utilisé les oxydants sélectionnés à l'issue de l'étude en réacteurs fermés : le réactif de Fenton, le permanganate de potassium et le persulfate de potassium activé ou non par du peroxyde d'hydrogène ou du sulfate de fer II. Le réactif de Fenton a été utilisé avec un rapport molaire $[H_2O_2]:[FeSO_4] \approx 10:1$, le persulfate de potassium activé par du peroxyde d'hydrogène avec un rapport molaire $[H_2O_2]:[K_2S_2O_8] \approx 1:1$ et le persulfate de potassium activé par du sulfate de fer II avec un rapport molaire $[K_2S_2O_8]:[FeSO_4] \approx 10:1$.

Les solutions d'oxydant ont été préparées (Tableau IV-1) puis versées au goutte à goutte à la surface à partir d'une ampoule à décanter. Le débit d'injection a été ajusté grâce au robinet de l'ampoule afin d'obtenir le temps de passage désiré (Tableau IV-1). Il correspond au rapport entre le volume de solution aqueuse contenu dans l'échantillon de terre, à sa capacité au champ (360 g_{eau} kg_{terre}^{-1}, estimation selon la norme NF ISO 11464) et le débit de la solution injectée. Dans certains cas (Tableau IV-1), le sulfate de fer II a été ajouté au préalable sous forme solide dans la terre (bien mélangée à l'aide d'une spatule en inox).

Avant de commencer le traitement, l'échantillon de terre sèche contenu dans l'entonnoir a été porté à une teneur en eau environ égale à sa capacité au champ. Pour cela, à l'aide d'un tuyau en plastique, on a introduit progressivement de l'eau ultra-pure à partir de la sortie de l'entonnoir jusqu'à saturation de la terre (formation d'une lame d'eau en surface) puis on a laissé drainer pendant environ 30 min.

Avec le réactif de Fenton ou le persulfate activé, les deux réactifs (oxydant et catalyseur) ont été introduits en alternance selon une certaine séquence (Tableau IV-1). On a défini le volume de solution ou la masse à injecter à chaque itération pour l'oxydant et le catalyseur et éventuellement le temps d'arrêt entre deux injections.

Pendant le traitement, le percolat a été collecté dans des béchers en verre (250 mL à 1 L). À la fin, on a laissé sécher la terre à l'air ambiant pendant 2 j avant d'en conserver un échantillon (≈ 10 g) au congélateur. Un échantillon de percolat (≈ 10 mL) a été conservé au réfrigérateur. La teneur en HAP dans la terre a été mesurée avant et après chacun des traitements.

Figure IV-1 : Dispositifs utilisés pour les expériences en entonnoirs côniques

2.1.3 Résultats

Les résultats de dégradation obtenus lors de ces 4 séries d'expériences ont été rassemblés dans l'Annexe V-1, l'Annexe V-2, l'Annexe V-3 et l'Annexe V-4. La teneur résiduelle en HAP et le taux d'abattement correspondant sont présentés en fonction de la dose d'oxydant utilisés et éventuellement du traitement employé.

2.1.3.1 Avec le réactif de Fenton

Le traitement de la terre TNM en système ouvert par le réactif de Fenton a été perturbé par l'engorgement rapide de la terre et la formation d'une lame d'eau en surface. Ce phénomène a été principalement dû à la libération de dioxygène qui a réduit le volume poreux accessible au liquide et freiné ainsi sa percolation. Par ailleurs, la précipitation du fer II sous forme d'hydroxyde ou de carbonate a pu colmater une partie des pores et réduire la perméabilité. Les taux d'abattement ont varié entre 0 et 40% en fonction du mode d'injection du catalyseur (fer II solide ou en solution), de la concentration des solutions injectés et de la dose d'oxydant utilisée. Les meilleurs résultats ont été obtenus lors de la 2ème et 4ème série d'expériences (Annexe V-2 et Annexe V-4) en introduisant alternativement le peroxyde d'hydrogène à des concentrations intermédiaires (5 à 10 g L^{-1}) et une solution diluée de fer II (4 à 8 g L^{-1}).

Cependant, les taux d'abattement sont restés limités comme c'est le cas dans la littérature avec les pollutions anciennes aux HAP (Valderrama *et al.*, 2009). On a observé qu'en général environ 20% des HAP initialement présents étaient facilement dégradés à une fois la DSO. Ensuite, une deuxième fraction d'environ 20% est plus difficilement attaquée et cela nécessite d'augmenter considérablement la dose d'oxydant (10 à 40 fois la DSO, Annexe V-4). Enfin, la dernière fraction (environ 60%) correspond à des HAP davantage séquestrés dans les microporosités ou sorbés, sur lesquels le réactif de Fenton n'a aucun impact.

Il semble que la faible persistance du réactif de Fenton ne permette pas d'atteindre les HAP peu disponibles. Des auteurs ont montré que la stabilisation du H_2O_2 par du KH_2PO_4 permettait d'accroitre sensiblement les taux d'abattement en réacteurs fermés (Valderrama *et al.*, 2009). Au contraire, des concentrations trop élevées de H_2O_2 ou de fer II conduisent à des réactions trop rapides et moins efficaces car elles favorisent une consommation parasite des radicaux. Enfin, cette étude a montré qu'à doses modérées (< 40 fois la DSO) le réactif de Fenton stimulait la biodégradation tandis qu'il l'impactait fortement à doses élevées.

2.1.3.2 Avec le persulfate de potassium

Le traitement par le persulfate n'a pas conduit à l'engorgement du système excepté lors de son activation par du H_2O_2. Cependant, les taux d'abattement obtenus étaient moins élevés (0 à 30%) et l'activation du persulfate par le fer II ou du H_2O_2 n'a pas permis d'améliorer les performances du persulfate de potassium (Annexe V-2). Les variations entre les différentes modalités ne sont pas corrélées à la dose d'oxydant et aux concentrations utilisées. Elles sont attribuées à la forte hétérogénéité des terres (biais d'échantillonnage) d'autant plus qu'un seul réplicat analytique a été effectué pour la mesure de la teneur en HAP lors des différentes séries d'expériences.

Comme pour le réactif de Fenton, il semble que la faible disponibilité des HAP soit à l'origine des taux d'abattement limités (< 30%). L'augmentation du temps de passage du persulfate (180 min au lieu de 15) n'a pas amélioré l'efficacité du traitement (20% d'abattement à 1,1 fois la DSO, Annexe V-3). Ces résultats sont en accord avec des résultats de la bibliographie. En effet, une étude menée avec une terre anciennement contaminée en colonne de laboratoire, en conditions saturées, avec une dose équivalente de persulfate (activé à 40 °C) et un temps de passage plus élevé (2,7 j) a conduit à des taux d'abattement négligeables alors qu'en réacteurs fermés, 50% des HAP étaient dégradés (Richardson *et al.*, 2011), Cela confirme l'importance de la qualité du contact entre l'oxydant et les polluants, en particulier lorsque les HAP sont peu disponibles.

2.1.3.3 Avec le permanganate de potassium

Le permanganate de potassium a donné des résultats comparables à ceux obtenus en réacteurs fermés, environ 30% d'abattement à environ 1 fois la DSO (Annexe V-2). L'oxydation est encore une fois limitée à la fraction disponible des HAP (seulement 30%). En réacteurs fermés, des doses élevées de permanganate (7,5 à 30 fois la DSO) avaient permis d'atteindre jusqu'à 70% de dégradation après 4 j, mais en système ouvert il est difficile d'utiliser des doses aussi élevées. En effet, l'échantillon de terre devient de moins en moins perméable au fur et à mesure de la formation du dioxyde de manganèse. Ainsi, à partir d'environ une fois la DSO, l'échantillon de terre commençait à se colmater et se recouvrir d'une lame d'eau.

2.1.4 Conclusion

Ces expériences préliminaires ont permis d'avoir une première idée du potentiel de l'oxydation chimique en système ouvert en conditions non saturées, sans agitation, comparativement aux expériences en réacteurs fermés. Elles ont aussi permis de mettre en évidence certaines difficultés liées au mode d'injection des oxydants, en particulier les problèmes d'engorgement et de colmatage. Enfin, elles ont souligné l'importance de faire systématiquement 3 réplicats analytiques pour mesurer la teneur en HAP en raison de la forte hétérogénéité de la terre.

Les taux d'abattement les plus élevés ont été obtenus avec le réactif de Fenton, 40%, et le permanganate de potassium, 30%, pour une dose d'oxydant comprise entre 0,75 et 1,5 fois la DSO. Cependant, les taux d'abattement obtenus restent insuffisants en raison de la faible disponibilité des HAP. Par exemple, avec le réactif de Fenton, le taux d'abattement est resté limité à 40% malgré les doses croissantes d'oxydant (jusqu'à 35 fois la DSO).

À doses équivalentes, les résultats en entonnoir sont comparables à ceux relevés en réacteurs fermés malgré des conditions de contact moins favorables. Cela confirme l'existence d'une fraction de HAP aisément dégradables (environ 20%). Avec le réactif de Fenton, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène à des concentrations intermédiaires (5 à 10 g L^{-1}) en alternance avec une solution diluée de fer II (4 à 8 g L^{-1}) a donné les meilleurs résultats. Cela souligne l'importance que la réaction ne soit pas trop rapide et violente afin que l'oxydant persiste suffisamment longtemps pour entrer en contact avec les polluants. Par ailleurs, cela permet de réduire la consommation parasite des radicaux par le fer II ou le peroxyde d'hydrogène (Valderrama *et al.*, 2009).

D'un point de vue technique, l'usage du réactif de Fenton entraîne des problèmes d'engorgement temporaires, principalement en raison de la formation de dioxygène. Cela nécessite de diminuer les débits d'injection ou de fractionner le traitement afin que la terre ait le temps de dégorger. Cependant, le dioxygène favorise l'activité biologique des terres après traitement et fait du réactif de Fenton un bon candidat dans le cadre du projet OXYSOL (oxydation + refonctionnalisation).

Dans le cas du permanganate, la réduction de la perméabilité et de la porosité de la terre est irréversible en raison de la précipitation du dioxyde de manganèse. Cela exclut la possibilité d'utiliser des doses élevées de permanganate (> 2 fois la DSO) bien qu'elles permettent d'obtenir les meilleurs résultats de dégradation en réacteurs fermés. De plus, ces doses seraient difficilement compatibles avec la refonctionnalisation des terres traitées.

Enfin, le persulfate ne conduit pas à l'engorgement du système (sauf en cas d'activation par H_2O_2), mais les taux d'abattement sont sensiblement moins élevés (< 30%). Son activation par du fer II ou du H_2O_2 donne au mieux des résultats équivalents (limitation de la dégradation à la fraction de HAP aisément disponible).

2.2 Courbe dose-réponse avec le réactif de Fenton et le persulfate

2.2.1 Principe

L'objectif ici est de mesurer une courbe dose-réponse (taux d'abattement en fonction de la dose d'oxydant utilisée) pour les deux oxydants retenus pour les expériences en lysimètre : réactif de Fenton et persulfate activé par du peroxyde d'hydrogène. Ces deux oxydants ont été choisis en raison de leur meilleure compatibilité avec la biodégradation des HAP dans les sols traités et leur refonctionnalisation, malgré leur potentiel de dégradation inférieur à celui du permanganate (2.1.4).

Lors des expériences préliminaires en entonnoir, l'engorgement de la terre, observée en particulier avec le peroxyde d'hydrogène, nuit aux performances de l'oxydation. En effet, l'oxydant sera en partie consommé dans la lame d'eau qui se forme en surface. C'est pourquoi, nous avons amélioré le système précédent. Ce nouveau système est composé d'un entonnoir retourné sur un tamis en inox recouvert de tissu géotextile. Ce dispositif vise à améliorer la percolation des solutions injectées en augmentant la surface de sortie.

Ce travail a été mené avec Fabien Laurent. Les expériences ont été effectuées en triplicat afin de prendre en compte la forte hétérogénéité de la terre TNM qui peut conduire à des écarts importants de concentration initial en HAP entre les échantillons de terres (jusqu'à 10%).

2.2.2 Mode opératoire

Les expériences ont été effectuées avec des échantillons de 150 g (masse sèche) de terre TNM tamisée à 5 mm, avec le réactif de Fenton ou le persulfate de potassium activé par du peroxyde d'hydrogène. Des expériences témoins ont été réalisées en introduisant un volume équivalent d'eau ultra-pure dans les mêmes conditions.

Cinq doses différentes d'oxydant ont été appliquées : 0,5, 1, 2, 8 et 16 fois la DSO (Tableau II-6). Le réactif de Fenton a été utilisé avec un rapport molaire $[H_2O_2]:[FeSO_4] \approx 8:1$ et le persulfate de potassium activé avec un rapport molaire $[H_2O_2]:[K_2S_2O_8] \approx 8:1$.

La séquence d'injection des réactifs a été définie à partir du volume d'eau V_r que la terre peut retenir par les forces capillaires (≈ 54 mL pour 150 g de terre TNM). En effet, la capacité au champ de la terre TNM a été estimée à environ 360 $g_{eau}\ kg_{terre}^{-1}$ selon la norme NF ISO 11464. 9 mL (V_r / 6) de solution de $FeSO_4,7H_2O$ ou de $K_2S_2O_8$ à 25,33 g L^{-1} a été introduit en alternance avec 18 mL (V_r / 3) de solution de H_2O_2 à 12,67 g L^{-1}.

Le débit Q des solutions injectées a été ajusté afin que leur temps de passage τ soit d'environ 30 min ($Q = V_r / \tau \approx 1,8$ mL min^{-1}). Il doit être de l'ordre de grandeur du temps caractéristique de la réaction du réactif de Fenton et du persulfate activé (quelques min à quelques h) afin que l'oxydant ait le temps de réagir lors du passage de la solution.

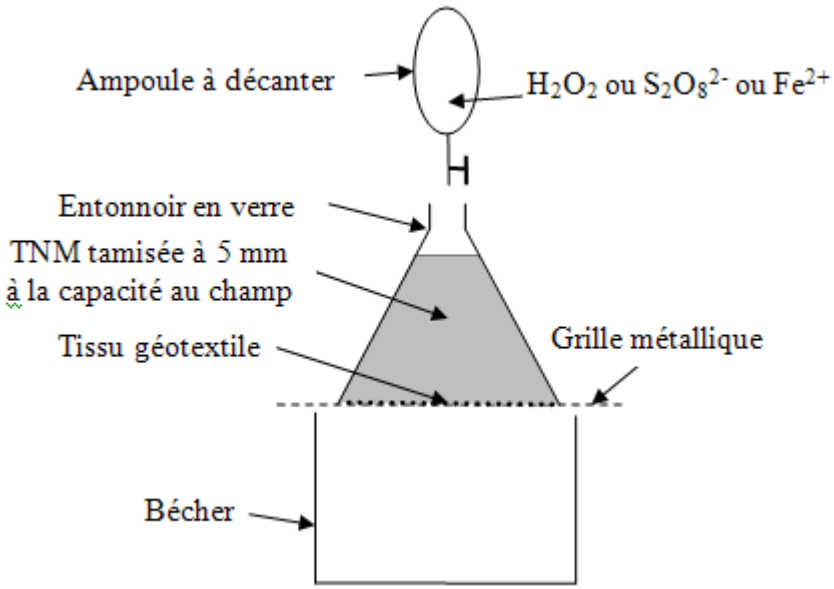


Figure IV-2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé (entonnoir renversé)

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé ci-dessus (Figure IV-2) et des photos ont été prises avant le lancement des expériences (Figure IV-3). Les valeurs des paramètres expérimentaux sont regroupées dans le Tableau IV-2.

Avant de commencer, 10 kg de terre TNM tamisée à 5 mm ont été préparés dans un fût puis homogénéisés par une série de 20 retournements. Sa teneur en eau a été mesurée afin de calculer la masse de terre à introduire, équivalent à 150 g de terre sèche.

Les 45 expériences (5 doses, 3 traitements, triplicat technique) ont été effectuées par série de 9 (correspondant à une même dose : 0,5 ; 1 ; 2 ; 8 ou 16 fois la DSO, Tableau IV-2). Avant chaque série, 5 échantillons de 20 g ont été prélevés afin d'estimer la teneur initiale en HAP.

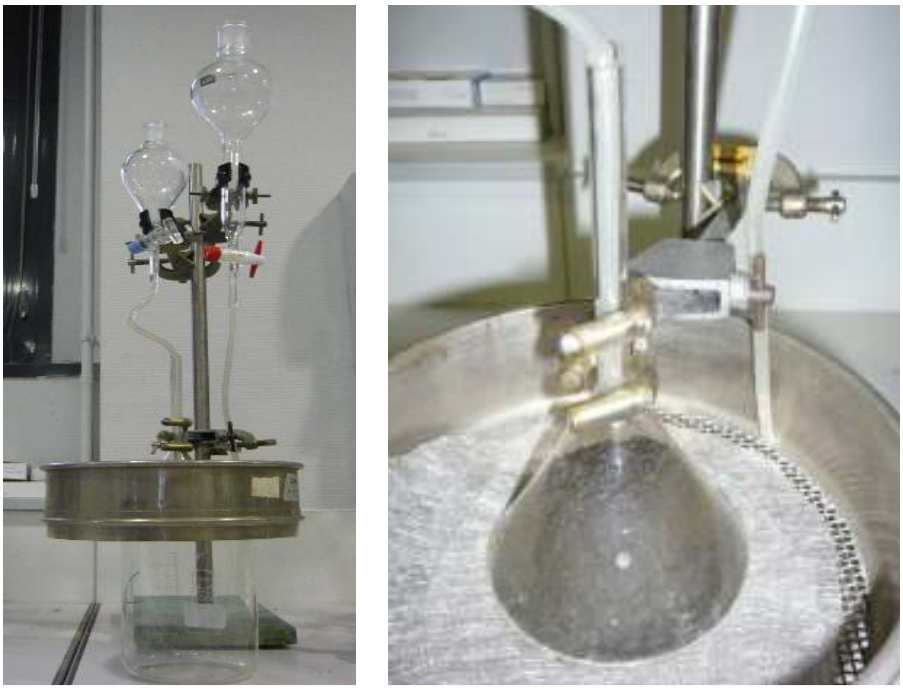


Figure IV-3 : Photos des dispositifs expérimentaux (entonnoirs renversés)

Ensuite, 3 couches de tissu géotextile (GeoTex 100, 100 g m^{-2} de fibres en polypropylène) ont été disposées sur un tamis en inox (maillage > 5 mm). 150 g de terre (masse sèche) ont alors été introduits dans les entonnoirs avant de les renverser aussitôt sur le tissu géotextile (Figure IV-3). Enfin, un bécher a été placé sous le tamis en inox afin de collecter le percolat.

Pendant le traitement, le volume de solution percolé a été contrôlé régulièrement de façon approximative grâce aux graduations du bécher. De plus, un dosage colorimétrique du percolat (collecté directement à la sortie) à l'iodure de potassium a été effectué de temps en temps pour évaluer la quantité d'oxydant consommée.

30 min après la fin de la dernière injection, les échantillons de terre traitée ont été intégralement transférés dans des flacons en verre, conservés au congélateur puis lyophilisés (Chapitre II : 3.2.2). Le volume final de percolat a été relevé et seul un échantillon de 50 à 200 mL a été conservé au réfrigérateur dans des flacons en verre.

Tableau IV-2 : Paramètres expérimentaux pour le dispositif avec l'entonnoir renversé

Traitement avec le réactif de Fenton							
Dose (x DSO)	**Nombre d'itérations**	**Par itération**			**Au total**		
		V_{H2O2} (mL)	**V_{FeSO4} (mL)**	**Débit (mL min^{-1})**	**V_{H2O2} (mL)**	**V_{FeSO4} (mL)**	**Durée (h)**
0,5	2,9	18	9	1,8	52	26	0,7
1	5,8				104	52	1,4
2	11,6				208	104	2,9
8	46,2				832	416	11,6
16	92,4				1664	832	23,1
Traitement avec le persulfate activé par H_2O_2							
Dose (x DSO)	**Nombre d'itérations**	**Par itération**			**Au total**		
		V_{H2O2} (mL)	**V_{K2S2O8} (mL)**	**Débit (mL min^{-1})**	**V_{H2O2} (mL)**	**V_{K2S2O8} (mL)**	**Durée (h)**
0,5	2,5	18	9	1,8	45	22,5	0,625
1	5				90	45	1,25
2	10				180	90	2,5
8	40				720	360	10
16	80				1440	720	20
Expériences témoins (eau ultra-pure)							
Dose (x DSO)	**Nombre d'itérations**	**Par itération**			**Au total**		
		V_{H2O} (mL)		**Débit (mL min^{-1})**	**V_{H2O} (mL)**		**Durée (h)**
0,5	1	73		1,8	73		0,7
1		146			146		1,3
2		291			291		2,7
8		1164			1164		10,8
16		2368			2368		21,6

Les 3 couches de géotextile ont été rincées afin de récupérer les particules fines. Après décantation, la majeure partie du surnageant a été récupérée à la seringue et stockée au réfrigérateur dans de nouveaux flacons en verre. Le reste contenant les particules fines a été congelé, lyophilisé puis mélangé à l'échantillon de terre lyophilisé correspondant. Enfin, la teneur en HAP a été mesurée dans les échantillons de terre collectés avant et après traitement afin de déterminer le taux d'abattement correspondant (Chapitre II : 3.4).

2.2.3 Résultats et discussion

Les résultats de dégradation à 1, 8 et 16 fois la DSO sont présentés sur la Figure IV-4. La teneur résiduelle en HAP et le taux d'abattement correspondant sont portés en fonction du traitement et de la dose d'oxydant utilisés. La proportion d'oxydant consommée est présentée sur la Figure IV-5 en fonction de la dose d'oxydant et du traitement employés.

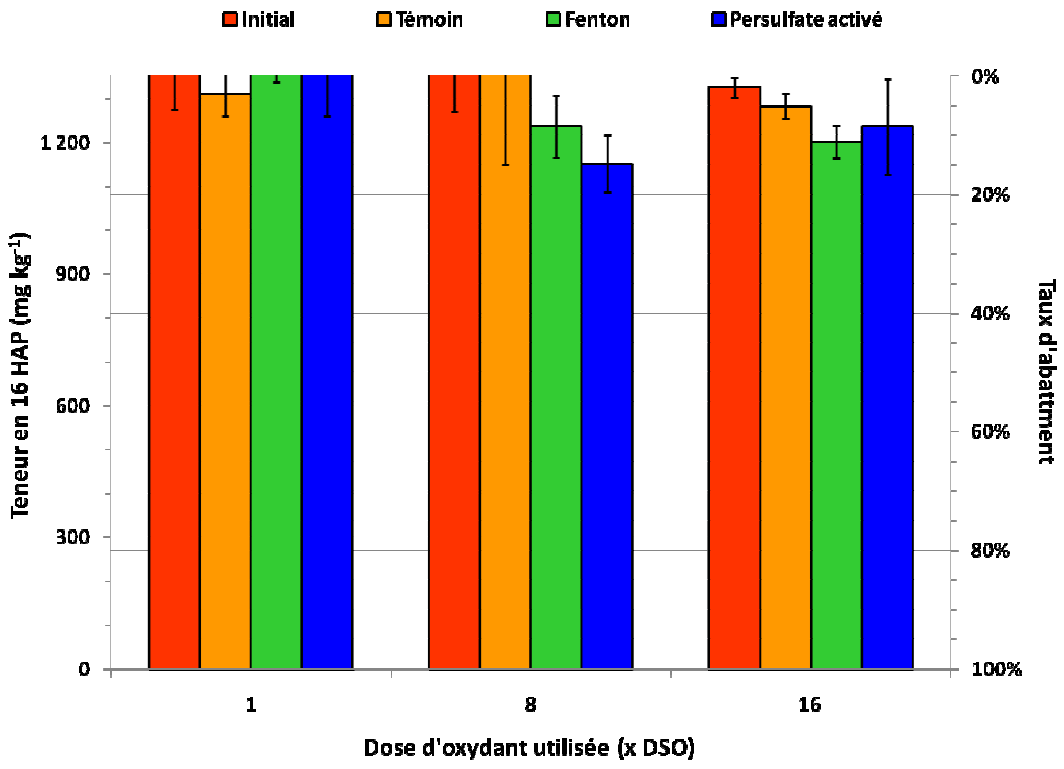


Figure IV-4 : Analyse dose-réponse avec le réactif de Fenton et le persulfate

Ce système a permis de retarder et limiter l'engorgement de la terre par rapport aux expériences préliminaires, par contre les taux d'abattements observés sont restés inférieurs à 15% quel que soit le traitement appliqué et ce malgré les doses relativement élevées (jusqu'à 16 fois la DSO (Figure IV-4).

Comparées aux précédentes expériences, les plus faibles performances observées du réactif de Fenton et du persulfate activé pourraient s'expliquer par une plus faible disponibilité des HAP dans l'échantillon de terre TNM utilisée (tamisé à 5 mm) par rapport au précédent (séché et tamisé à 2 mm). En effet, on a constaté depuis le début, en accord avec la littérature, que c'était très probablement le principal facteur limitant de l'oxydation chimique (Jonsson *et al.*, 2006 ; Chen *et al.*, 2009 ; Valderrama *et al.*, 2009 ; Richardson *et al.*, 2011). Or les résistances diffusionnelles augmentent considérablement avec les tailles des particules.

Par ailleurs, en raison des contraintes techniques (temps de traitement et volume d'injection à limiter), les concentrations des solutions ont été ajustées à environ deux fois celles donnant les meilleurs résultats lors des précédentes expériences en entonnoir. Ces conditions étaient peut-être moins favorables au traitement des HAP (oxydant moins persistant ou consommation parasite des radicaux plus importante).

Enfin, les différences de taux d'abattement observées par rapport aux précédentes expériences pourraient s'expliquer par l'estimation plus précise de la teneur en HAP grâce aux nombreux réplicats analytiques effectués, à l'amélioration du protocole de préparation des échantillons à analyser (2.2) et à l'homogénéisation du lot de terre avant traitement.

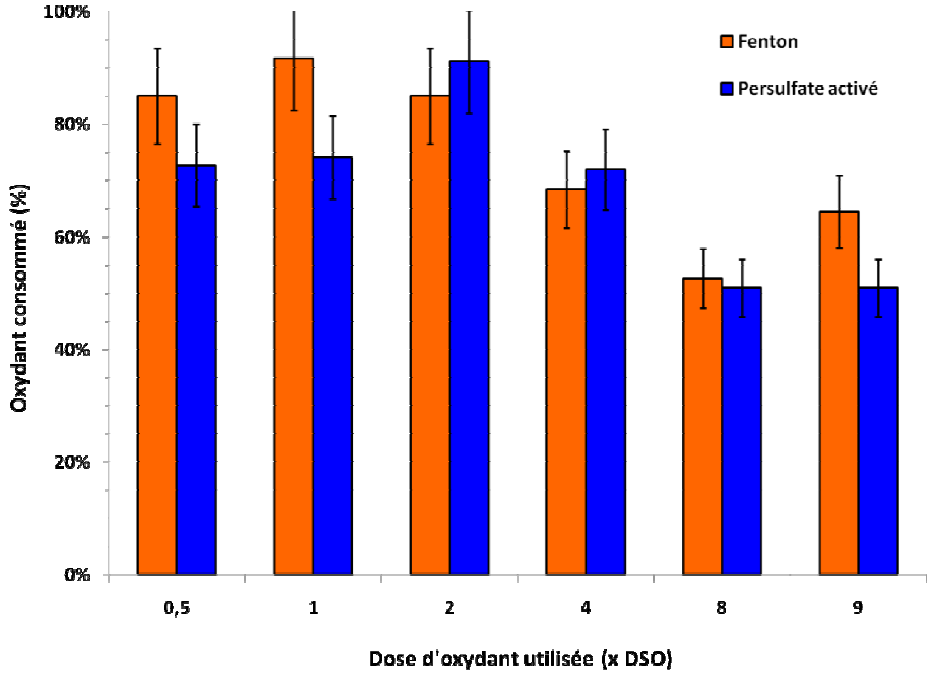


Figure IV-5 : Oxydant consommé (%) lors des expériences en entonnoirs renversés

L'estimation de la proportion d'oxydant consommé, grâce au suivi périodique de la concentration résiduelle en oxydant dans le percolat, a montré qu'entre 70 et 90% de l'oxydant a été consommé pour les doses inférieures à 2 fois la DSO. Aux doses supérieures, la proportion d'oxydant consommée est comprise entre 50 et 70%. Le temps de passage des réactifs pourrait donc être augmenté (diminution du débit) afin d'optimiser la consommation de l'oxydant. Cependant, ce paramètre ne permet pas d'expliquer les taux d'abattement limités obtenus puisqu'au moins 50% de l'oxydant a réagi. Par contre, ces résultats signifient qu'une grande partie des réactifs apportés sont probablement consommés par les autres composés organiques présents dans la terre (compétition avec les HAP).

En effet, la teneur en composés organiques, principalement d'origine anthropique, est relativement élevée dans la terre TNM (124 g kg^{-1}) et peut être également un facteur limitant majeur pour l'oxydation chimique (Bogan et Trbovic, 2003 ; Jonsson *et al.*, 2006 ; Ferrarese *et al.*, 2008 ; Chen *et al.*, 2009).

2.2.4 Conclusion

Ces expériences avaient pour principal but d'établir une courbe dose-réponse afin de choisir la dose à appliquer à l'échelle du lysimètre pour les deux oxydants retenus : le réactif de Fenton et le persulfate activé par H_2O_2. Par ailleurs, le système ouvert utilisé visait à réduire le problème d'engorgement (observé avec H_2O_2) et ainsi améliorer le passage des réactifs.

Cependant, les taux d'abattement se sont avérés plus faibles que lors des expériences préliminaires (< 15%). Ce résultat peut tout d'abord s'expliquer par une plus faible disponibilité des HAP dans le nouveau lot de terre préparé (tamisé à 5 mm). Par ailleurs, les concentrations de H_2O_2 et de fer II utilisées étaient probablement moins favorables (oxydant moins persistant et consommation parasite des radicaux plus importante). En outre, l'estimation plus précise de la teneur en HAP avant et après traitement et l'homogénéisation plus poussée du lot de terre préparé permet d'expliquer la plus grande régularité des résultats et les différences observées par rapport aux précédentes expériences.

Enfin, un autre facteur limitant (en plus de la faible disponibilité des HAP) pourrait expliquer les taux d'abattement limités obtenus avec les terres de cokerie anciennement contaminées : la consommation d'une grande partie de l'oxydant par les autres composés organiques, d'origine anthropique, présents en grande quantité dans la terre TNM (124 g kg^{-1}).

2.3 Expérience en colonne de laboratoire

2.3.1 Principe

L'objectif ici est d'évaluer l'efficacité de l'oxydation chimique à une échelle un peu plus grande que celle des entonnoirs et dans un système mieux contrôlé du point de vue de l'écoulement. Cette expérience permet aussi d'observer le profil de dégradation des HAP au sein de la colonne de terre après traitement.

2.3.2 Mode opératoire

La colonne de laboratoire en inox a un diamètre de 6 cm et une hauteur utile d'environ 12 cm (Annexe V-5). Le fond est recouvert de tissu géotextile (GeoTex 100, 100 g m^{-2} de fibres en polypropylène) pour retenir les particules Une seule expérience a été effectuée avec un échantillon d'environ 500 g (masse sèche) de terre TNM tamisée à 5 mm. Le réactif de Fenton a été utilisé avec un rapport molaire $[H_2O_2]$:$[FeSO_4]$ ≈ 10:1 et à une dose égale à 2,5 fois la DSO. La séquence d'injection a consisté à introduire en alternance 13 mL de $FeSO_4$,$7H_2O$ à 200 g L^{-1} et 130 mL de H_2O_2 à 25 g L^{-1} , soit 5 itérations au total.

Avant le traitement, la terre contenue dans la colonne a été saturée avec de l'eau ultra-pure, introduite du bas vers le haut, puis laissée drainer 30 min afin de revenir à une teneur en eau proche de sa capacité au champ (≈ 360 g_{eau} kg_{terre}^{-1} selon la norme NF ISO 11464). Les réactifs ont été injectés de façon relativement homogène sur l'ensemble de la surface grâce à un système de « douche » (Figure IV-6). L'utilisation de trois pompes (Alltech 426 HPLC pump, Pharmacia Biotech P-50 et P-500) a permis de contrôler le débit d'injection de chacun des réactifs. Elles ont été actionnées en alternance manuellement. Le débit d'injection des deux solutions a été ajusté à 5 mL min^{-1} afin de régler le temps de passage à 30 min. Le percolat a été collecté en sortie dans un erlenmeyer en verre surmonté d'un entonnoir (Figure IV-6).

À la fin du traitement, la carotte de terre a été séchée à l'air ambiant pendant 1 j avant d'être récupérée avec un piston. Elle a été divisée en 4 sections égales dans lesquelles la teneur en HAP a été analysée en triplicat. Au préalable, elle avait été déterminée dans trois échantillons de terre non traités afin d'en déduire le taux d'abattement obtenu dans chacune des sections de la colonne.

Figure IV-6 : Ensemble du dispositif expérimental avec la colonne de laboratoire

Le percolat a été collecté en sortie de colonne dans un erlenmeyer en verre surmonté d'un entonnoir (Figure IV-6).

À la fin du traitement, la carotte de terre a été séchée à l'air ambiant pendant 1 j avant d'être récupérée à l'aide d'un piston. Elle a ensuite été divisée en 4 sections égales dans lesquelles la teneur en HAP a été analysée en triplicat. Au préalable, elle avait été déterminée dans trois échantillons de terre non traités afin d'en déduire le taux d'abattement obtenu dans chacune des sections de la colonne.

2.3.3 Résultats

Les résultats du traitement de la terre TNM par le réactif de Fenton en colonne de laboratoire sont rassemblés sur la Figure IV-7. Les teneurs en HAP initiales et dans les 4 couches de la carotte de terre traitée sont présentés ainsi que les taux d'abattement correspondants.

De nouveau, les taux d'abattement obtenus sont limités à environ 20% dans les différentes sections de la colonne. On s'attendait à ce qu'il soit plus élevé dans la 1ère couche, mais cela n'a pas été le cas. Ce résultat confirme l'hypothèse que le réactif de Fenton dégrade la fraction de HAP rapidement disponible (HAP peu séquestrés ou sorbés) sur l'ensemble de la colonne.

Ce traitement a conduit à l'engorgement de la colonne. Cependant, par rapport aux expériences en entonnoir, la lame d'eau a mis plus de temps à se former, ce qui peut s'expliquer par la granulométrie de la terre (5 mm au lieu de 2).

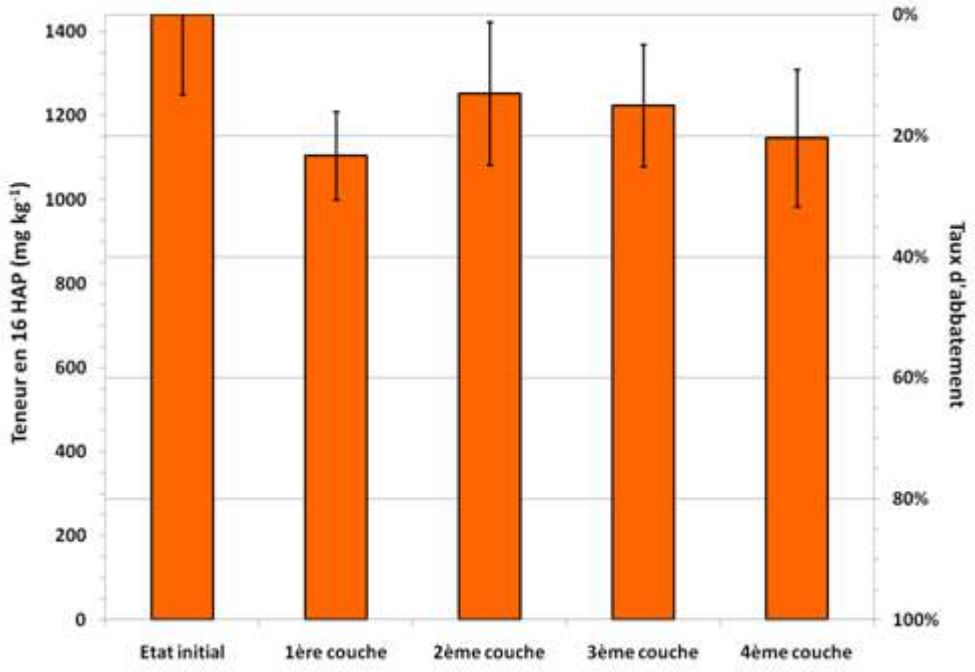


Figure IV-7 : Résultats du traitement de la terre TNM en colonne par le réactif de Fenton

L'analyse de la concentration en H_2O_2 résiduel dans le percolat à différents instants pendant le traitement a montré que plus de 90% du peroxyde d'hydrogène a été consommé au sein de la colonne alors que seulement 20% des HAP ont été dégradés. Ainsi, une partie du peroxyde d'hydrogène est consommée par les autres composés organiques ou décomposée (2.2.3) (Huling et Pivetz, 2006 ; Valderrama *et al.*, 2009).

Enfin, les taux d'abattement sont comparables à ceux obtenus en entonnoir à plus petite échelle. De plus, si nous considérons l'ensemble des expériences menées, nous remarquons que les différents paramètres du traitement (dose d'oxydant, concentrations, temps de passage, *etc.*) ont généralement peu d'influence sur le taux d'abattement. Le paramètre déterminant est le choix de l'oxydant (le permanganate s'est montré très efficace à dose élevée en réacteurs fermés). Cela se traduit en général par un nivellement des résultats autour de 20% d'abattement, correspondant à fraction de HAP disponibles dans la terre TNM. Ensuite, l'oxydation chimique des HAP restants est considérablement limitée par la cinétique lente des processus de déséquestration ou de désorption des HAP (Jonsson *et al.*, 2006 ; Chen *et al.*, 2009 ; Valderrama *et al.*, 2009).

2.3.4 Conclusion

En laboratoire, nous avons travaillé en systèmes ouverts avec des échantillons de terre tamisées à 2 ou 5 mm. Nous avons montré qu'avec le réactif de Fenton, le taux d'abattement ne dépassait pas une certaine limite, autour de 20%. Nous avons estimé que cette limite correspondait à la fraction des HAP disponibles. De plus, la teneur élevée en composés organiques est un autre facteur limitant pour l'oxydation chimique car leur compétition avec les HAP nécessite d'introduire des quantités très élevées d'oxydant. Cependant, cette modalité, en raison de la faible persistance des radicaux pour la réaction de Fenton et leur auto-consommation, n'est pas optimale Enfin, le transfert des solutions de réactif par percolation est difficile dans le cas du réactif de Fenton en raison de l'engorgement. On pourrait envisager une injection des oxydants avec un malaxage en parallèle de la terre pour annihiler ce problème à l'échelle du terrain et pour l'horizon de surface. Cependant, ce mode d'injection n'est pas applicable sur nos lysimètres à cause de la présence des sondes.

3 Traitement en lysimètres de terrain

3.1 Principe

Les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire ne sont pas directement extrapolables à l'échelle pilote, ni à celle du terrain, en raison des grandes différences entre ces échelles : granulométrie de la terre, hétérogénéité de texture et de répartition des polluants, volume à traiter, mode de mise en contact des réactifs et du milieu poreux, effets de paroi, *etc*. (ITRC, 2005 ; Touzé *et al.*, 2005). Dans le cadre de notre travail, nous avons cherché à dimensionner les expériences à l'échelle du lysimètre à partir des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire.

Notre principal objectif était d'évaluer l'efficacité de l'oxydation chimique à grande échelle et en conditions non saturées avec les oxydants sélectionnés par les partenaires du projet pour leur efficacité et leur avantage en vue d'une refonctionnalisation des sols après traitement. Ces oxydants étaient le réactif de Fenton et le persulfate activé par H_2O_2. Dans ce but, les expériences ont été conçues à partir des meilleures conditions expérimentales trouvées à l'échelle du laboratoire, tout en tenant compte de la faisabilité technico-économique. C'est pourquoi nous avons cherché à minimiser les doses d'oxydant et les volumes de solution à injecter par exemple.

Par ailleurs, les expériences en lysimètre ont été le support d'autres travaux pluridisciplinaires menés en parallèle par les différents acteurs du projet OXYSOL :

- Le développement d'un outil de suivi en temps réel du transfert des réactifs et de la réaction *in situ* par des mesures géophysiques,
- L'analyse de l'état des fonctions du sol traité par oxydation chimique,
- La mise au point d'un procédé de restauration des fonctions du sol altérées lors du traitement par oxydation chimique (refonctionnalisation),
- L'analyse multicritère de l'acceptabilité et de la faisabilité technico-économique de la filière (oxydation chimique + refonctionnalisation).

3.2 Mode opératoire

3.2.1 Présentation des colonnes lysimétriques

Les lysimètres sont implantés sur la station expérimentale du GISFI sur le site de l'ancienne cokerie d'Homécourt. La station comprend 24 colonnes lysimétriques, groupés par quatre (Figure II-6), chaque groupe étant équipé d'une trappe, permettant l'accès aux instruments de mesure et de collecte.

Les lysimètres sont des colonnes cylindriques en inox de 2 m de hauteur et de 1 m^2 de section (diamètre ≈ 1,124 m). Ils ont été placés sur peson (précision = ± 0,1 kg), pour le suivi de la masse en fonction du temps. Un orifice en fond de lysimètre permet l'évacuation des solutions drainées qui sont dirigées vers un godet à bascule pour en mesurer le débit, puis collectées dans une bonbonne en verre d'une capacité d'environ 20 L. Les lysimètres sont équipés à trois profondeurs (50, 100 et 150 cm) d'un jeu de trois sondes (tensiomètre, sonde TDR et bougie poreuse). La température est également suivie.

Les tensiomètres permettent de mesurer la charge hydraulique du sol. Ce sont des tubes remplis d'eau, reliés à un manomètre, dont l'extrémité est constituée par une bougie en céramique poreuse. Ainsi, la pression de l'eau à l'intérieur du tube correspond à l'équilibre avec la charge hydraulique du sol à son contact.

Les sondes TDR (Time Domain Reflectometry) servent à mesurer la teneur volumique en eau du sol. Ces instruments utilisent la relation entre la teneur volumique en eau du sol et sa constante diélectrique. Cette dernière est estimée à partir de la mesure du temps de transit et de l'amplitude d'une impulsion électromagnétique dans un guide d'onde situé dans le sol.

Les bougies poreuses servent à prélever la solution à différentes profondeur, collectées ensuite séparément dans des flacons en verre. Elles sont soumises à une légère dépression constante de 0,3, 0,4 et 0,5 bar respectivement à 50, 100 et 150 cm de profondeur. Ces dépressions permettent de capter principalement l'eau mobile et une faible fraction de l'eau disponible pour les plantes. En effet, les dépressions sont très inférieures à la valeur en général admise pour prélever l'eau disponible pour les plantes, à savoir 15 bar (Calvet, 2003b).

Toutes les données (masse du lysimètre, températures, teneurs volumiques en eau, charges hydrauliques, débit d'eau en sortie) sont enregistrées par un Data Logger toutes les heures.

Quatre lysimètres ont été utilisés dans le cadre du projet OXYSOL : L06, L09, L10 et L11. Le lysimètre L09 a été équipé de sondes de mesures géophysiques (capacité, résistivité) afin de suivre la distribution des solutions injectées et la réaction chimique au sein du lysimètre (BRGM).

3.2.2 Protocole de remplissage

Tout d'abord, trois couches de sable d'environ 5 cm d'épaisseur ont été mises en place au fond de quatre lysimètres (L06, L09, L10 et L11) en commençant par la fraction grossière (3,15 à 5,6 mm) puis la fraction moyenne (0,71 à 1,25 mm) et pour finir la fraction fine (0,1 à 0,5 mm). Chaque couche a été étalée soigneusement puis lissée et enfin vérifiée au niveau. Le sable fait office de support et de filtre naturel afin d'empêcher l'entraînement puis l'accumulation de terre dans les tuyaux et par conséquent le bouchage de l'installation.

Ensuite, la terre TNM non tamisée (Chapitre II : 2.2.1) a été mise en place par couches successives de 200 kg (environ 10 cm). Chaque couche de terre a été tassée en recevant 100 coups de dame en tournant de l'extérieur vers l'intérieur afin d'avoir un remplissage contrôlé et reproductible des 4 lysimètres. Les sondes ont été installées au fur et à mesure du remplissage et entourées de terre TNM tamisée à 5 mm, tassée à la main, afin d'assurer un contact parfait entre elles et le sol. La masse de terre introduite a été contrôlée deux fois pendant le remplissage et une fois le lysimètre plein (Annexe V-6).

Avant le traitement, il a été décidé de décaisser les lysimètres de 15 cm afin de permettre à l'équipe en charge de la refonctionnalisation de pouvoir faire des amendements (déchets verts, papetiers, terreau, *etc.*). Au final, les lysimètres contenaient environ 3200 kg de terre TNM.

3.2.3 Protocole de traitement par oxydation chimique

Le lysimètre 06 a servi de témoin, nous y avons introduit un volume d'eau de réseau équivalent au volume des solutions introduites dans les autres lysimètres. Les lysimètres 09 et 11 ont été traités par le réactif de Fenton et le lysimètre 10 par le persulfate activé par H_2O_2.

Avant le traitement, des injections d'eau ont été effectuées par l'entreprise TVD afin d'estimer le débit maximum n'entraînant pas la formation d'une lame d'eau. Un traceur (fluorescéine) a également été introduit pour estimer son temps de séjour. Il a révélé la présence d'écoulements préférentiels car le temps de séjour s'est avéré très faible (< 1 h).

L'opération de traitement et le plan de suivi ont été conçus et encadrés par l'ensemble des partenaires scientifiques et industriels du GISFI (LRGP, LIMOS, LSE, LAEGO, LCPME LIEBE, BRGM, TVD et Solvay). L'injection des oxydant a été en particulier mise en œuvre par l'entreprise TVD.

Les solutions de réactifs ont été introduites progressivement et en alternance sur l'ensemble de la surface du lysimètre à partir d'un système d'arrosage (Figure IV-8). Le réactif de Fenton a été utilisé avec un rapport molaire $[H_2O_2]:[FeSO_4] \approx 20:1$ et le persulfate de sodium activé par du peroxyde d'hydrogène avec un rapport molaire $[H_2O_2]:[Na_2S_2O_8] \approx 5:1$.

Figure IV-8 : Système d'arrosage pour l'injection des solutions

En théorie, une dose raisonnable, équivalente à 10 fois la DSO (Tableau II-6), devait être utilisée. Afin que le traitement puisse être effectué en 5 j, nous avons dû minimiser les volumes à injecter et employer des solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène et de sulfate de fer II heptahydraté à 200 g L^{-1} et de persulfate de sodium à 400 g L^{-1}. Environ 600 L de solution devaient être introduits au total à un débit d'environ 20 L h^{-1}, soit 6 h d'injection pendant 5 j. Le réactif de Fenton devait être injecté en 21 séries de 8 L de fer II suivis par 20 L de solution de H_2O_2. Le persulfate activé devait, quant à lui, être administré en 18 séries de 20 L de H_2O_2 suivis par 14 L de persulfate de sodium.

La quantité totale d'oxydant a été calculée en vue de traiter la masse de terre correspondant à la fraction tamisée à 5 mm (environ 53% de la masse totale de terre), contenue dans le premier m des lysimètres. Cela représente environ 940 kg de terre TNM.

Au cours de la campagne d'expérimentation, nous avons rencontré des difficultés qui ont demandé une certaine adaptation des conditions.

- L'engorgement de la terre dans la couche supérieure a ralenti l'écoulement et provoqué l'apparition d'une lame d'eau. Il a donc fallu réduire les débits d'injections et laisser des temps de repos entre 2 injections, jusqu'à disparition de la lame.
- Le débit des pompes d'injection n'était pas suffisamment bien calibré, les volumes injectés ne respectaient pas toujours la consigne. Toutefois, ils étaient connus grâce au suivi de la masse des lysimètres.
- Dans le cas du réactif de Fenton, la précipitation de sels de fer observée et la réduction de la perméabilité ont conduit à la décision d'arrêter l'injection de fer II au milieu du traitement.
- Enfin, le traitement avec le persulfate activé a été arrêté à la 14ème itération et celui avec le réactif de Fenton à la 18ème itération en raison de problèmes d'infiltration et des contraintes de temps (traitement des 4 lysimètres < 3 semaines).

Les quantités introduites à chaque série d'injection dans les lysimètres L09, L11 et L10 sont représentées respectivement dans l'

Annexe V-7, l'Annexe V-8 et l'Annexe V-9. Finalement, environ 8,5 fois la DSO a été utilisée pour traiter les lysimètres avec le réactif de Fenton ou le persulfate activé - au lieu des 10 initialement prévues.

3.2.4 Suivi du traitement

Pour calculer les taux d'abattement obtenus à différentes profondeurs, la teneur en HAP a été mesurée avant traitement dans plusieurs échantillons de terre collectés dans chacun des lysimètres puis après traitement dans des échantillons collectés à différentes profondeurs à l'aide d'une tarière (Annexe V-10). Tous les échantillons ont été congelés, lyophilisés et broyés (broyeur à billes) avant d'en analyser la teneur en HAP en triplicat (Chapitre II : 3.4).

3.2.4.1 COT et COD dans les bougies poreuses et le percolat

Des volumes de 5 mL prélevés dans les échantillons collectés au percolat et dans les trois bougies poreuses ont été dilués avec 25 mL d'acide chlorhydrique à pH 3 afin d'éliminer le carbone inorganique (carbonates). Ensuite, les échantillons dilués ont été passés au COT-mètre (Chapitre II : 3.6.3) pour en mesurer le NPOC (Non Purgeable Organic Carbon) assimilable dans notre cas au COT car les échantillons ne contiennent pas de composés organiques volatils. Enfin, nous avons multiplié par le facteur de dilution (= 6) pour obtenir le COT dans les échantillons collectés.

Le COD (Carbone Organique Dissous) a été dosé en UV à 254 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à la station expérimentale du GISFI par le personnel technique. Cette technique repose sur la proportionnalité entre l'absorbance d'une solution à 254 nm et son COD. Les échantillons ont été dilués 10 fois avant d'en mesurer l'absorbance.

3.2.4.2 Teneurs en HAP dans le percolat

Des échantillons de percolat ont régulièrement été prélevé afin d'en mesurer la teneur en HAP (Chapitre II : 3.6.4). En effet, il faut vérifier que le traitement par oxydation chimique n'augmente pas la lixiviation des HAP car les teneurs réglementaires dans les eaux sont très strictes, en particulier dans celles destinées à la consommation humaine ($< 1 \mu g\ L^{-1}$).

3.2.4.3 Conductivité, pH et Eh dans le percolat et les bougies poreuses

La conductivité, le pH et le potentiel d'oxydoréduction Eh ont été également mesurés par les techniciens du GISFI à la station expérimentale d'Homécourt pour la plupart des échantillons collectés régulièrement en bas du lysimètre (percolat) ou au niveau des bougies poreuses.

3.3 Résultats obtenus en lysimètres

3.3.1 Performance du traitement

Les résultats du traitement par oxydation sont rassemblés sur la Figure IV-9 sur laquelle la teneur en HAP après les différents traitements est représentée en fonction de la profondeur. La droite rouge correspond à la teneur initiale moyenne en HAP dans les 4 lysimètres (calculée à partir de 2 échantillons par lysimètre).

Tout d'abord, la dégradation des HAP a été surtout marquée dans les 10 premiers cm de terre (environ 50 % d'abattement). En effet, c'est dans cette zone qu'une grande partie de l'oxydant a été consommé, en particulier avec le réactif de Fenton. La réaction en surface a d'ailleurs été assez violente, avec un fort dégagement de chaleur et de vapeur.

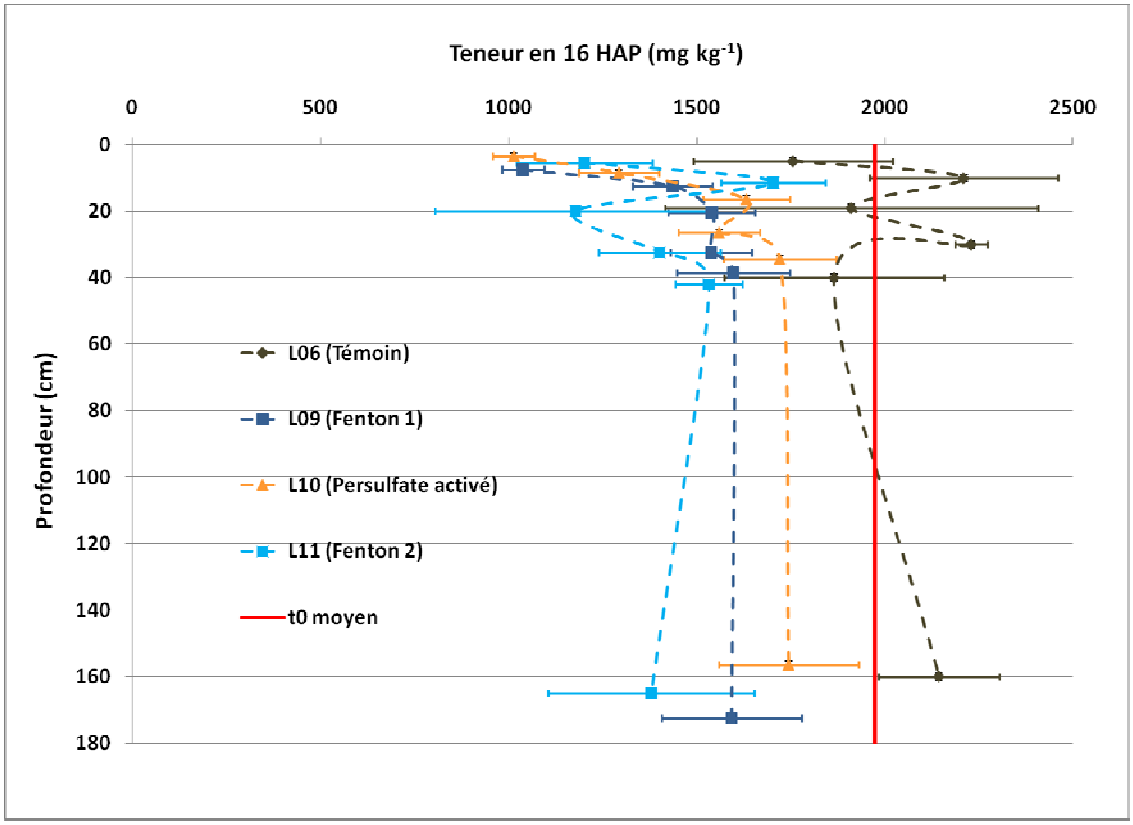


Figure IV-9 : Teneurs en HAP dans les 4 lysimètres en fonction de la profondeur après traitement

D'après la Figure IV-9, le traitement a aussi dégradé une partie des HAP jusqu'au fond des lysimètres (≈ 25% avec le réactif de Fenton et ≈ 12,5% avec le persulfate activé). Comme il a été montré précédemment, lors des expériences en colonne et en entonnoir, cette fraction de HAP semble correspondre à celle facilement disponible.

Enfin, d'un point de vue technique, la méthode d'injection des réactifs par simple percolation des solutions à partir de la surface n'a pas été appropriée. En effet, après quelques séries d'injection, les lysimètres ont commencé à s'engorger et une lame d'eau s'est formée en surface (< 3 cm). Or, les oxydants sélectionnés sont peu persistants et ont besoin d'être distribués rapidement dans l'ensemble de la zone à traiter (1er m de sol).

L'injection sous pression ou par malaxage n'était pas réalisable dans les lysimètres instrumentés. Par contre, si des expériences pilotes étaient menées directement sur le terrain à dépolluer, l'injection par malaxage serait plus appropriée pour le traitement de la zone non-saturée en surface (Chapitre I : 3.4.1).

3.3.2 Suivi des paramètres physico-chimiques

3.3.2.1 Oxydants résiduels

Dans le cas des lysimètres traités par le réactif de Fenton, les analyses effectuées sur les échantillons liquides collectés, plusieurs fois par jour pendant le traitement, dans les bougies poreuses et le percolat montrent que la quasi-totalité du peroxyde d'hydrogène a été consommée en moins de 12 h. Il est difficile d'estimer précisément le temps pendant lequel le peroxyde d'hydrogène a persisté au sein du lysimètre. En effet, l'intervalle de collecte des échantillons au niveau des bougies poreuses était trop grand (environ 12 h) et le peroxyde d'hydrogène a continué à être consommé pendant ce temps.

En ce qui concerne le persulfate activé, les analyses aux différents niveaux ont montré une diminution progressive de la concentration en persulfate, ce qui traduit sa consommation sur l'ensemble du lysimètre (Figure IV-10). En tenant compte de l'effet de dilution dû à la co-injection de peroxyde d'hydrogène (facteur de dilution ≈ 3 jusqu'à la 9ème itération puis ≈ 1,5 jusqu'à la 14ème et dernière itération), la concentration globale en persulfate est passée d'environ 130 g L^{-1} en surface à 20 g L^{-1} en sortie de lysimètre, soit une consommation d'environ 85%. Par ailleurs, nous avons observé qu'un mois après la fin du traitement les concentrations résiduelles en persulfate ont très peu diminué aux différents niveaux. La persistance du persulfate pourrait donc défavoriser la refonctionnalisation des terres traitées.

Aucune trace de peroxyde d'hydrogène n'a été retrouvée dans les échantillons collectés aux différents niveaux du lysimètre L10. Cela traduit une réaction ou décomposition rapide (inférieure à une demi-journée). Il est, néanmoins, difficile d'estimer précisément la persistance du peroxyde d'hydrogène.

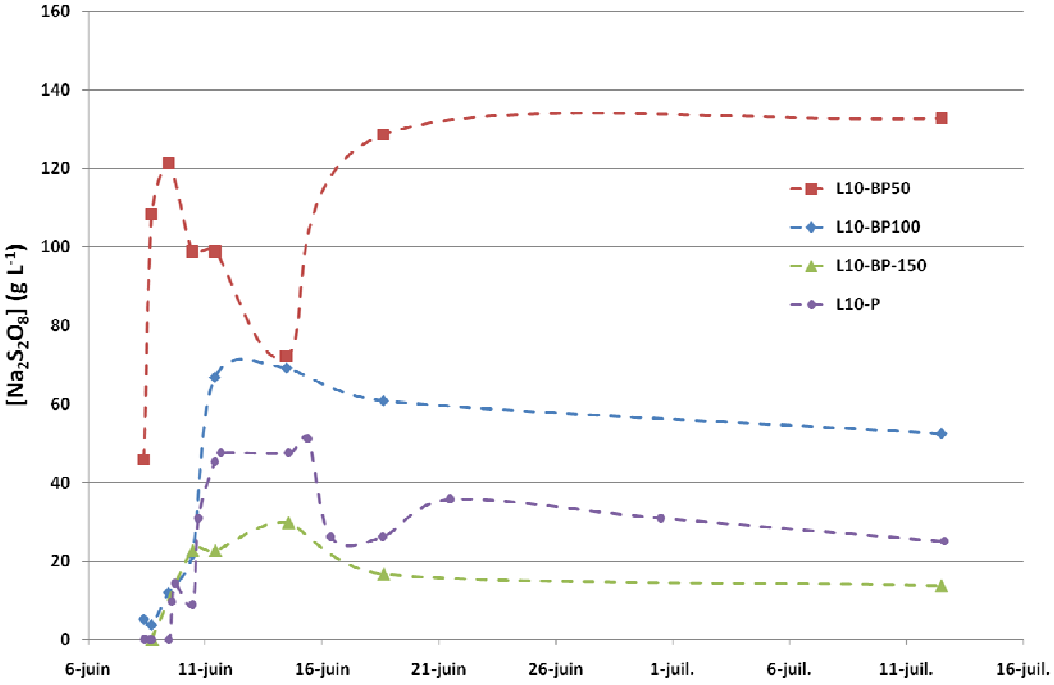


Figure IV-10 : Suivi de la concentration en persulfate dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm (L 10) pendant le traitement et jusqu'à un mois après

Le suivi de la masse du lysimètre et du volume percolé cumulé à sa sortie a permis d'évaluer la masse cumulée de solution injectée en fonction du temps (Annexe V-12, Annexe V-13, Annexe V-14, Figure IV-11). L'écart horizontal (temporel) entre les courbes « masse injectée vs temps » et « volume percolé vs temps » pendant les périodes d'injection a permis d'estimer le temps de passage moyen des solutions. Il a été environ égal à 6 h dans le lysimètre L09 et 4 h dans les lysimètres L10 et L11. Ces temps de passage, supérieurs à ceux utilisés lors des expériences en entonnoir (≈ 30 min), ont permis de consommer davantage d'oxydant à dose équivalente (Fenton : 100% au lieu de 50% et persulfate activé : 85% au lieu de 50%, Figure IV-5). Toutefois, les taux d'abattement restent compris entre 10 et 25% (excepté dans les 10 premiers cm), correspondant *a priori* à la faible fraction de HAP facilement disponible. Cela signifie que l'oxydant a été consommée en partie soit par décomposition, soit par réaction avec d'autres substances, en particulier les composés organiques.

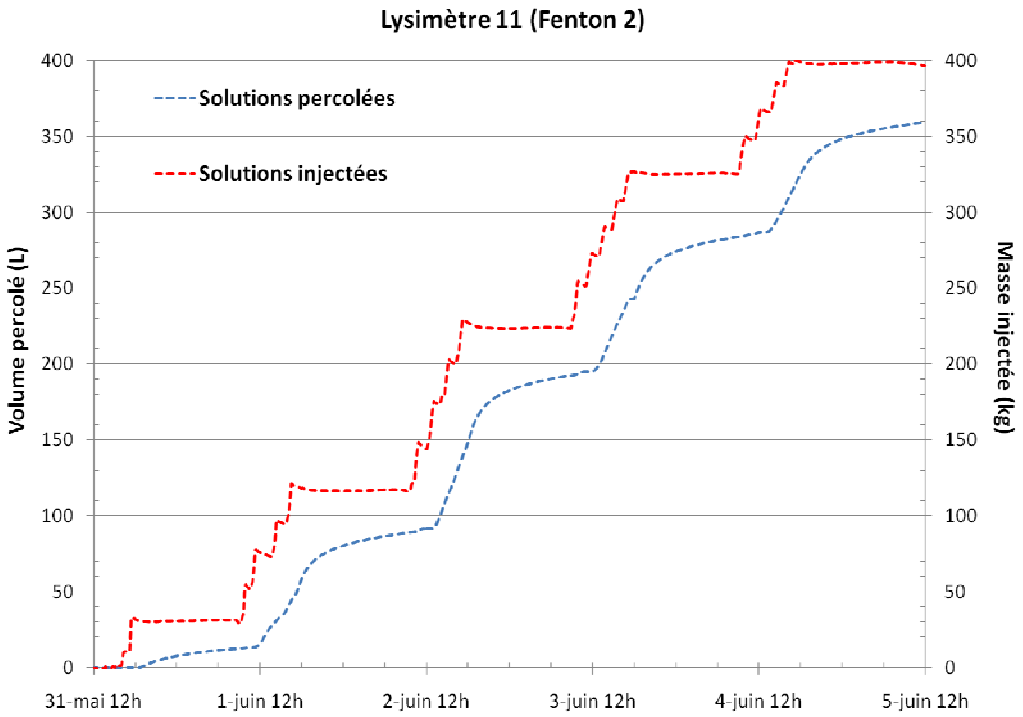


Figure IV-11 : Suivi du volume percolé et de la masse injectée dans le lysimètre 11

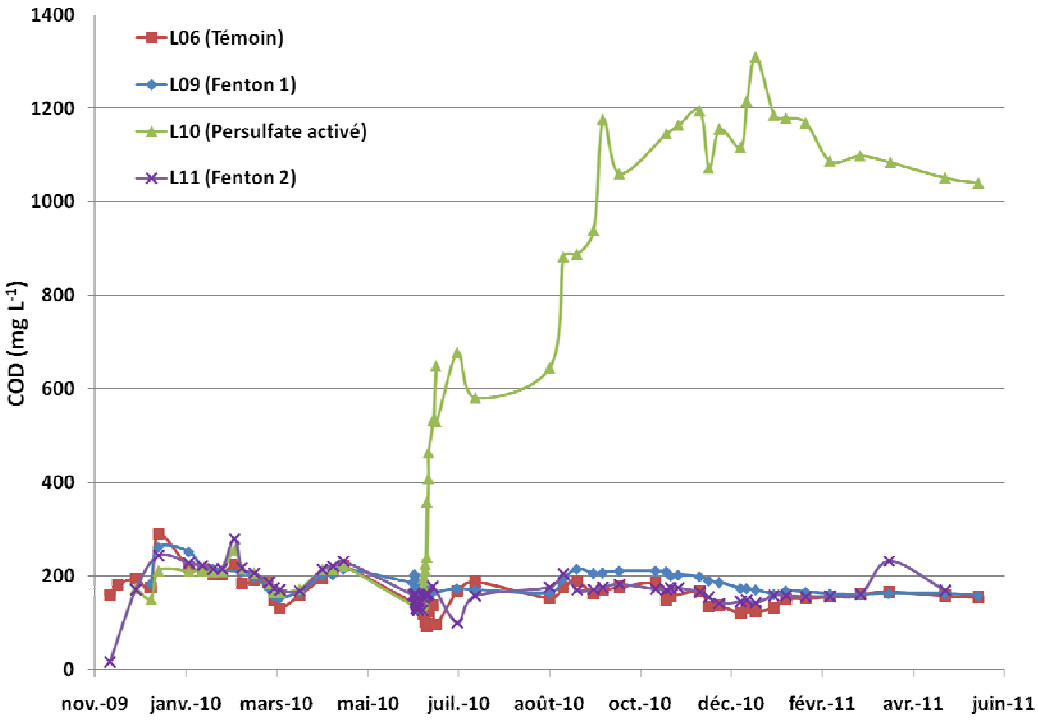


Figure IV-12 : Suivi du COD dans le percolat des 4 lysimètres

3.3.2.2 COT et COD

Dans le lysimètre témoin L06, le COT n'a pas varié significativement pendant le traitement (injection d'eau), il est resté compris entre 100 et 200 mg L^{-1} tout au long de l'année après le traitement (Annexe V-15). Dans le cas des lysimètres L09 et L11(Fenton), le COT a légèrement diminué pendant le traitement à tous les niveaux du lysimètre (50 mg L^{-1}). Cela traduit l'oxydation des composés organiques présents en phase liquide. Environ 2 mois après le traitement, le COT est revenu à des valeurs comprises entre 100 et 150 mg L^{-1}, similaires au témoin, à tous les niveaux (Annexe V-16 et Annexe V-18). Enfin dans le lysimètre L10 (persulfate activé), le COT a globalement augmenté à tous les niveaux du lysimètre jusqu'à des valeurs comprises entre 600 et 700 mg L^{-1} (Annexe V-17). Cela met en évidence l'effet détergent modéré du persulfate de sodium. Cependant, comparé au percarbonate de sodium (expériences en réacteurs fermés, Figure III-8), son effet détergent est beaucoup moins élevé.

Les profils d'évolution du COD (Figure IV-12) mesuré dans les percolats des 4 lysimètres sont comparables à ceux du COT en particulier dans le cas du L10 (persulfate activé) qui a induit une forte augmentation du COT. Cependant, le COD est systématiquement supérieur d'environ 30 à 40% au COT alors qu'il ne peut qu'être inférieur puisque le COD représente seulement le carbone dissous. Cela provient très probablement de la méthode d'analyse du COD qui est moins précise que celle du COT.

3.3.2.3 Teneur en HAP dans le percolat

Dans le lysimètre témoin (L06) et ceux traités par le réactif de Fenton (L09 et L11) la teneur en HAP mesurée dans le percolat est restée très faible (< 10 µg L^{-1}) pendant le traitement (Figure IV-13). Cela s'explique par la très faible solubilité des HAP en phase aqueuse.

Au contraire, dans le lysimètre L10, traité au persulfate activé, la teneur en HAP dans le percolat a considérablement augmenté pendant le traitement (jusqu'à 160 µg L^{-1}). Cela peut s'expliquer par l'effet détergent du persulfate qui accroit la quantité de carbone organique dissous (jusqu'à 1200 mg L^{-1}) et par la même occasion la solubilité des HAP.

Enfin, nous remarquons que ces teneurs restent supérieures aux seuils réglementaires pour les eaux de consommation (> 1 µg L^{-1} en fonction des HAP ou groupe de HAP, Chapitre I : 2.1.3) quelque soit le lysimètre traité.

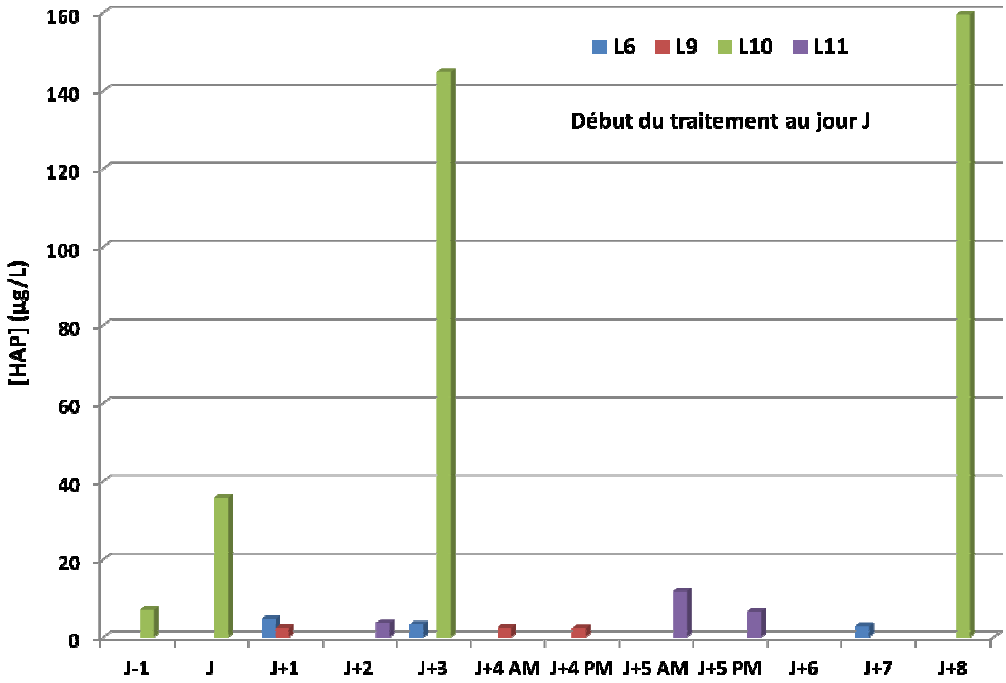


Figure IV-13 : Suivi de la teneur en HAP dans le percolat des 4 lysimètres lors du traitement

3.3.2.4 Conductivité, pH et Eh

Dans le lysimètre témoin (L06), aucune variation du pH, de la conductivité ou du potentiel d'oxydoréduction Eh n'a été observée avant et après traitement (injection d'eau), conformément à ce qui était attendu (Annexe V-19, Annexe V-23, Annexe V-27).

Dans le cas des lysimètres L09 et L11, nous avons observé un changement notable des propriétés physico-chimiques des solutions collectées dans la bougie poreuse située à 50 cm de profondeur pendant toute la période où le peroxyde d'hydrogène n'a plus été activé (arrêt de l'injection de sulfate de fer II, Annexe V-7 et Annexe V-8). Plus précisément, le pH a chuté d'environ 3 unités - 7,5 à 4,5 - (Annexe V-20 et Annexe V-22), le potentiel d'oxydoréduction Eh de 350 mV à -50 mV (Annexe V-24 et Annexe V-26) et la conductivité a augmenté de 3 mS cm^{-1} - 4 à 7 mS cm^{-1} - (Annexe V-28 et Annexe V-29).

Par contre, ces trois paramètres n'ont pas présenté de variations significatives aux autres niveaux (percolat et bougies poreuses à 100 et 150 cm de profondeur). Après le traitement, le pH et le potentiel d'oxydoréduction correspondant à la bougie poreuse située à 50 cm de profondeur ont retrouvé leur valeur initiale tandis que la conductivité est revenue à une valeur plus faible (environ 2 mS cm^{-1}).

Ce changement en lien direct avec l'interruption de l'activation du peroxyde d'hydrogène semble correspondre à son passage d'un caractère oxydant à un caractère réducteur. En effet, le peroxyde d'hydrogène est à la fois un oxydant et un réducteur (Chapitre I : 3.3.2.2). Par conséquent, il aurait été préférable de continuer son activation par l'injection de sulfate fer II. Malgré la diminution de la perméabilité du sol (précipitation du fer II) qui est un point négatif, la dégradation des HAP est principalement liée aux propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène et à la formation de radicaux hydroxyles (Flotron *et al.*, 2005a ; Palmroth *et al.*, 2006 ; De Souza e Silva *et al.*, 2009b). Cela montre d'ailleurs que les composés métalliques endogènes et les précipités de fer qui se sont formés au fur et à mesure du traitement n'ont pas permis de l'activer.

Enfin, dans le lysimètre L10, les variations importantes de la conductivité mesurées aux différents niveaux du lysimètre (Figure IV-14) correspondent à la percée du persulfate de sodium au sein du lysimètre. Après le traitement, l'évolution de la conductivité en lien avec la concentration résiduelle de persulfate de sodium n'a pas été régulière car le lysimètre a été soumis aux conditions climatiques. Autrement, le pH a augmenté d'environ 7 à 8 tandis que le potentiel d'oxydoréduction Eh a chuté d'environ 400 à 100 mV.

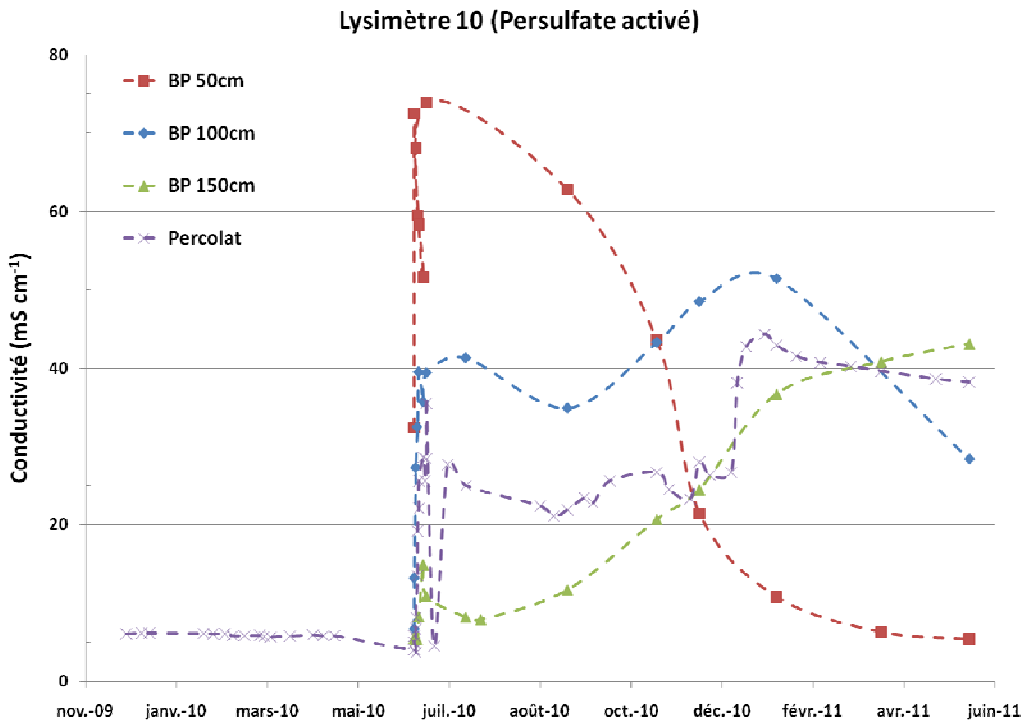


Figure IV-14 : Suivi de la conductivité dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 10 (Persulfate activé)

3.4 Conclusion

Les expériences en lysimètres ont permis de vérifier si les résultats acquis à l'échelle du laboratoire restaient valables à l'échelle du terrain. Elles ont aussi mis en évidence certaines contraintes liées à la technique d'injection utilisée. Enfin, les lysimètres ont aidé à suivre l'évolution de nombreux paramètres pendant et après le traitement grâce aux différentes sondes et moyens de collectes placés à plusieurs profondeurs.

Tout d'abord, nous avons constaté que la dégradation des HAP était surtout marquée dans les 10 premiers cm (50% d'abattement) en raison du mode d'injection et de la faible persistance du peroxyde d'hydrogène. Sur le reste du lysimètre, la dégradation semble avoir été limitée à la fraction des HAP facilement disponible (10 à 25%). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus à l'échelle du laboratoire et mettent en évidence la forte limitation de l'oxydation chimique par la faible disponibilité des HAP dans les terres anciennement contaminées. En effet, les HAP peuvent être fortement adsorbés, séquestrés ou bien encapsulés (Chapitre I : 2.3.2). En outre, la décomposition trop rapide de l'oxydant ou une forte compétition avec la matière organique peuvent également limiter l'efficacité de l'oxydation.

D'un point de vue technique, pour être performant en un temps raisonnable et avec un volume d'eau modéré, le traitement a nécessité de travailler à concentrations élevées. Cependant cela a généré des risques dus à la forte exothermicité de la réaction (production de vapeur) et une consommation parasite des radicaux. Par ailleurs, l'injection du peroxyde d'hydrogène en surface n'est pas appropriée puisqu'il conduit rapidement à l'engorgement du lysimètre et à la formation d'une lame d'eau. L'injection avec malaxage serait plus adaptée à l'échelle du terrain car elle éviterait ce type de problème et améliorerait le contact oxydant/polluant qui est primordiale, d'autant plus que les réactifs sélectionnés sont peu persistants.

On a observé que le persulfate de sodium présentait un effet détergent et persistait plus d'un mois après le traitement. Or les concentrations résiduelles en persulfate sont difficilement compatibles avec la refonctionnalisation des terres. Par ailleurs, le traitement a beaucoup augmenté la teneur en HAP du percolat qui était déjà initialement supérieure aux seuils réglementaires. Enfin, l'arrêt de l'ajout de sulfate de fer II dans L09 et L11 a provoqué une inversion du caractère oxydo-réducteur du peroxyde d'hydrogène : celui-ci a agi comme un réducteur. Il aurait donc été préférable de continuer son activation car la dégradation des HAP est surtout liée à ses propriétés oxydantes et à la formation de radicaux hydroxyles.

En conclusion, les expériences en lysimètres ont permis d'observer et mesurer les processus à une échelle intermédiaire entre laboratoire et terrain dans des conditions bien contrôlées. Les résultats ont confirmé ceux obtenus en laboratoire, en particulier l'action de l'oxydation sur la fraction des HAP disponibles. Les résultats sur l'efficacité de l'oxydation sont complétés dans le cadre du projet OXYSOL par ceux obtenus sur l'impact de l'oxydation sur les fonctions des sols et la refonctionnalisation (doctorat de F. Laurent). En plus de la validation et des conclusions qu'ils vont permettre d'apporter sur la pertinence de la filière, l'expérimentation en lysimètre a permis de préparer le procédé de traitement à l'échelle du terrain.

4 Conclusion des traitements en systèmes ouverts

Malgré les conditions moins favorables qu'en réacteurs fermés pour ce qui concerne le contact polluant-oxydant, les performances de l'oxydation chimique en système ouvert à l'échelle du laboratoire (entonnoir ou colonne) et à l'échelle du terrain ont donné des résultats comparables à ceux obtenus en réacteurs fermés. Il en est principalement ressorti que la dégradation des HAP était le plus souvent limitée à sa fraction très disponible (≈ 20%) et que dans les meilleurs conditions (choix d'oxydant, concentration, dose, débit, *etc*.) une fraction moins facilement disponible (≈ 20%) était atteignable. **Cette conclusion valide aussi l'approche en réacteurs fermés comme première étape de dimensionnement.**

La majorité des HAP (≈ 60%) serait donc difficilement disponible pour l'oxydation directe (fortement séquestrés ou sorbés) voire en partie inaccessible (encapsulés) dans les terres anciennement contaminées, telles que la terre TNM. L'établissement de courbes dose-réponse a montré que **l'augmentation de la quantité d'oxydant utilisée devenait rapidement improductive** et que les taux d'abattement restaient limités à environ 40%. **L'efficacité de l'oxydation est principalement gouvernée par la disponibilité des HAP.** Cela explique l'influence restreinte des paramètres du traitement (type de système, oxydant, dose, concentration, *etc*.) sur l'efficacité de l'oxydation chimique.

Etant donné les temps caractéristiques élevés des processus de désorption-déséquestration, la **persistance de l'oxydant** apparait comme l'un des facteurs essentiels, en plus de son pouvoir oxydant. Il est donc préférable, dans le cas où il réagit très rapidement (réactif de Fenton ou persulfate activé), d'introduire progressivement et en alternance les réactifs et d'en limiter la concentration. La **méthode d'injection** est dans ce cas un autre facteur important car elle doit favoriser un contact suffisant et suffisamment rapide entre l'oxydant et le polluant.

Ces expériences ont également permis de mettre en évidence certaines contraintes technico-économiques comme les problèmes d'engorgement avec certains réactifs, le besoin de limiter les volumes injectés et la durée du traitement en augmentant la concentration des solutions et ainsi les risques en particulier avec le peroxyde d'hydrogène (dégagement de vapeur).

Lors de l'injection en surface de peroxyde d'hydrogène, l'engorgement est surtout lié à la libération de dioxygène et dans une moindre mesure à la précipitation du fer avec le réactif de Fenton. Il est donc temporaire mais nécessite de diminuer les débits et de fractionner le traitement en intercalant des périodes de « repos », le temps que la terre dégorge.

En comparaison, le permanganate provoque une diminution irréversible de la perméabilité de la terre jusqu'à son engorgement. Dans les deux cas, une injection avec **malaxage** permettrait d'éviter l'engorgement qui est particulièrement gênant dans le cas d'oxydants peu persistants qui ont besoin de vite se propager dans la terre. Ainsi, lors des expériences en lysimètre, pour lesquelles le malaxage n'était pas possible, l'injection en surface a surtout conduit à une dégradation des HAP dans les dix premiers cm de sol (≈ 50% d'abattement) tandis qu'elle est restée limitée à la fraction facilement disponible dans le reste du lysimètre (10 à 25% d'abattement).

En plus d'induire des risques en raison de la production de vapeur, l'usage de concentrations élevées dans le cas du réactif de Fenton ou du persulfate activé est contre-indiqué. En effet, il augmente la consommation parasite des radicaux par les réactifs et réduit la persistance de l'oxydant. La consommation de l'oxydant peut être aussi le fait de la compétition avec les composés organiques qui est autre facteur limitant de l'oxydation chimique, en particulier dans les terres contaminées d'anciennes friches industrielles dont la teneur en composés organiques, en majorité d'origine anthropique, est relativement élevée.

Globalement, les meilleurs résultats en système ouvert ont été obtenus avec le réactif de Fenton et le permanganate à partir de 1 à 2 fois la DSO (jusqu'à 40% d'abattement). Cependant les taux d'abattement obtenus avec le persulfate activé ou non ne sont pas très éloignés (< 30%). Le permanganate a été écarté en raison de l'impact de la production de dioxyde de manganèse, et, dans la perspective de refonctionnaliser les terres traitées, les études se sont focalisées sur le réactif de Fenton et le persulfate activé par H_2O_2.

Au vue de l'ensemble des expériences menées en systèmes fermés et ouverts, il apparaît que l'oxydation chimique seule ne permet pas de dégrader une fraction suffisamment importante de HAP (> 70%). Comme nous l'avons vu, ce résultat s'explique par leur faible disponibilité, compétition avec les autres composés organiques et la teneur élevée en carbonate qui, rappelons-le, peut être à l'origine d'une consommation parasite des radicaux. Par conséquent, il semble nécessaire de **coupler l'oxydation *in situ* à d'autres** procédés chimiques (*e.g.* injection de produits améliorant la disponibilité des HAP) **ou biologiques**. Cependant, avant toute chose, il est nécessaire de comparer l'influence de ces différents facteurs limitants afin de déterminer la meilleure façon d'augmenter la quantité de HAP dégradée dans ce type de terre. C'est l'objectif du prochain et dernier chapitre.

Chapitre V : Facteurs limitants le traitement des HAP par oxydation chimique

1 Introduction

Les résultats obtenus jusqu'à présent ont indiqué que l'efficacité de l'oxydation était limitée principalement par la faible disponibilité des HAP dans la terre TNM et, dans une moindre mesure, par la compétition avec les autres composés organiques présents et la teneur en carbonate dans la terre, dans le cas des mécanismes radicalaires.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier en détails ces facteurs limitants. Dans un premier temps, il s'agit de démontrer l'impact de la disponibilité des HAP sur l'efficacité de l'oxydation. Pour cela, nous avons sélectionné trois terres contrastées, une terre agricole dopée au laboratoire par 2 HAP modèles (TCh) et deux terres de friches ayant des histoires différentes (TNM et TH). Pour ces terres, nous chercherons à corréler l'efficacité de l'oxydation et la disponibilité des HAP mesurée par un test à la cyclodextrine.

Dans un second temps, nous étudierons de manière plus approfondie l'impact des différents facteurs (disponibilité de la pollution, nature de l'extrait organique, teneur en carbonate) sur l'efficacité de l'oxydation.

Ces investigations devraient nous permettre d'expliquer l'influence de ces différents facteurs et d'en tirer des recommandations pour le traitement.

2 Relation entre disponibilité des HAP et efficacité de l'oxydation

2.1 Principe

L'objectif de cette première étape est de chercher s'il existe une relation entre la disponibilité des HAP et l'efficacité de l'oxydation. Nous avons choisi trois terres contrastées, tamisées à 2 mm, la terre agricole TCh contaminée au laboratoire par 2 HAP modèles (Chapitre II : 2.2.1) et deux terres d'anciennes cokeries TNM et TH (Chapitre II : 2.2.2).

Des expériences d'oxydation ont été menées en colonne de laboratoire avec les oxydants sélectionnés pour les expériences en lysimètre, le réactif de Fenton et le persulfate de sodium activé par H_2O_2. En parallèle, la fraction de HAP disponible dans ces trois terres a été évaluée par extraction avec une cyclodextrine (HPβCD).

2.2 Mode opératoire

2.2.1 Contamination de la terre TCh

La veille des expériences, un échantillon d'environ 100 g de terre TCh a été mélangé à une solution de chloroforme dans laquelle ont été dissous au préalable 250 mg de phénanthrène et 250 mg de pyrène, choisis comme HAP modèles (Hwang et Cutright, 2002a, 2003 ; De Souza e Silva *et al.*, 2009a ; De Souza e Silva *et al.*, 2009b) . Après évaporation du chloroforme sous hotte ventilée, l'échantillon contaminé a été mélangé à 400 g de terre TCh non contaminée. Nous avons choisi ce protocole dans le cadre du projet OXYSOL en accord avec l'équipe en charge du travail sur l'impact de l'oxydation sur les fonctions du sol.

Les concentrations finales en phénanthrène et en pyrène dans l'échantillon préparé étaient alors égales à environ 500 mg kg^{-1}, soit une teneur totale en HAP d'environ 1 000 mg kg^{-1}. Sur 500 g, deux échantillons de 200 g (masse sèche soit ≈ 212 g en réalité) ont été introduits puis traités en parallèle dans deux colonnes de laboratoire (duplicat). Le reste a été conservé au congélateur et a servi à l'analyse précise de la teneur en HAP avant traitement (après lyophilisation et passage au broyeur à billes, (Chapitre II : 3.4) et à l'estimation de la fraction disponible de HAP par extraction avec la cyclodextrine.

2.2.2 Extraction des HAP par une cyclodextrine

Pour estimer la fraction disponible des HAP, nous mesurons la quantité que nous pouvons extraire d'un échantillon de terre avec une solution d'hydroxypropyl-béta-cyclodextrine (69,5 g L^{-1}). En effet, ces deux paramètres sont en général bien corrélés (Chapitre I : 2.3.2).

Tout d'abord, un échantillon de 2 g de terre a été mélangé avec 25 mL de la solution de cyclodextrine dans un tube en téflon Nalgène® pendant 12 h dans une chambre à 24 °C à l'aide d'un agitateur rotatif. Après centrifugation (10 min à 10 000 g), 20 mL du surnageant ont été récupérés et introduits dans un flacon en verre Schott®. 20 mL d'eau ultra-pure ont alors été ajoutés dans le tube en téflon (agité 10 s à la main) avant de procéder à une deuxième centrifugation. 20 mL du surnageant ont été de nouveau collectés dans le même flacon en verre. Ce procédé a ainsi permis de récupérer 96 % de la solution de cyclodextrine. Enfin, 10 mL de dichlorométhane ont été introduits dans le flacon en verre afin de libérer les HAP piégés dans les molécules de cyclodextrine et limiter l'action des microorganismes.

La deuxième étape a consisté à extraire les HAP contenus dans la solution de cyclodextrine à l'aide de dichlorométhane. Le contenu du flacon en verre (40 mL de solution + 10 mL de CH_2Cl_2) a été introduit dans une ampoule à décanter en verre de 250 mL. Trois séries d'extraction liquide-liquide ont été effectuées (3 min d'agitation puis 3 min de démixtion). Après chaque série, la phase organique (plus dense) a été récupérée dans un flacon en verre de 60 mL puis 10 mL de dichlorométhane frais ont été ajoutés avant l'extraction suivante. Pour finir, les HAP contenus dans le dichlorométhane récupéré (≈ 30 mL) ont été repris dans 5 mL d'acétonitrile (Chapitre II : 3.4.3) avant d'être analysés par CLHP (Chapitre II : 3.4.4).

2.2.3 Protocole de traitement

Les expériences d'oxydation ont été réalisées en duplicat dans deux colonnes identiques décrites au Chapitre IV : 2.3.2. Les trois terres ont été traitées soit avec le réactif de Fenton (rapport molaire $[H_2O_2]$:$[FeSO_4]$ ≈ 20:1), soit avec le persulfate de sodium activé par H_2O_2 (rapport molaire $[H_2O_2]$:$[Na_2S_2O_8]$ ≈ 5:1) soit avec de l'eau ultra-pure (expérience témoin). Au total, 18 expériences (Annexe V-30) ont été effectuées avec 200 g de terre polluée (masse sèche). Une même quantité d'oxydant a été appliquée (Annexe V-30) pour les 3 terres, comprise entre 5,5 et 6,5 fois la DSO (Tableau II-6). Avant chaque expérience, l'humidité de la terre a été ajustée à sa capacité au champ.

Pour minimiser les volumes à injecter mais éviter la formation de vapeur et optimiser l'efficacité de l'oxydant, nous avons utilisé des concentrations intermédiaires entre celles utilisées en lysimètre et celles précédemment utilisées en entonnoir ou en colonne (Fenton : H_2O_2 à 120 g L^{-1} et $FeSO_4,7H_2O$ à 98,1 g L^{-1} ; Persulfate activé : H_2O_2 à 128 g L^{-1} et $Na_2S_2O_8$ à 179,2 g L^{-1}). Pour les 3 types de terre, l'expérience témoin a consisté à faire percoler un volume équivalent d'eau ultra-pure. Au total, 125 mL de solution ont été introduits à un débit global fixé entre 16 et 27 mL h^{-1} selon la capacité au champ de la terre afin que le temps de passage soit d'environ 2 h. Ce temps est intermédiaire par rapport aux expériences en entonnoir et celles en lysimètre. En effet, le but est de minimiser la quantité d'oxydant résiduelle dans le percolat mais que la réaction ait lieu sur une profondeur suffisante. Les principaux paramètres sont présentés dans l'Annexe V-30.

Pendant l'expérience réalisée à température ambiante, le percolat a été collecté dans un flacon en polyéthylène. A la fin du traitement, le pH du percolat a été mesuré avec un pH-mètre, préalablement calibré ainsi que la concentration résiduelle en oxydant (Chapitre II : 3.6.2).

Après 12 h de drainage, la carotte de terre a été récupérée grâce à un piston et divisée en deux parties égales. Les percolats ont été conservés au réfrigérateur tandis que les échantillons de terre ont été conservés au congélateur. Pour l'analyse de leur teneur en HAP et de la fraction disponible avec la cyclodextrine, les échantillons de terre traitée ont été lyophilisés puis broyés dans un broyeur à billes (Chapitre II : 3.4).

2.3 Résultats et discussion

2.3.1 Abattement des HAP en fonction de leur disponibilité

Les résultats du traitement en colonne des terres TNM, TH et TCh sont rassemblés respectivement sur les Figure V-1, Figure V-2 et Figure V-3. La teneur résiduelle en HAP dans la partie supérieure et inférieure et le taux d'abattement correspondant sont présentés en fonction du traitement. Avec la terre TCh, nous avons ajouté une série correspondant à la teneur initiale en HAP, le traitement a été effectué sur trois échantillons différents pour vérifier la précision de la technique de contamination. Dans le cas des terres TNM et TH, nous avons présenté en annexe les résultats correspondant seulement à la fraction légère (2 à 3 cycles, Annexe V-31 et Annexe V-34), intermédiaire (4 cycles, Annexe V-32 et Annexe V-35) et lourde (5 à 6 cycles, Annexe V-33 et Annexe V-36). Pour la terre TCh, nous avons présenté les résultats relatifs au phénanthrène (Annexe V-37) et au pyrène (Annexe V-38).

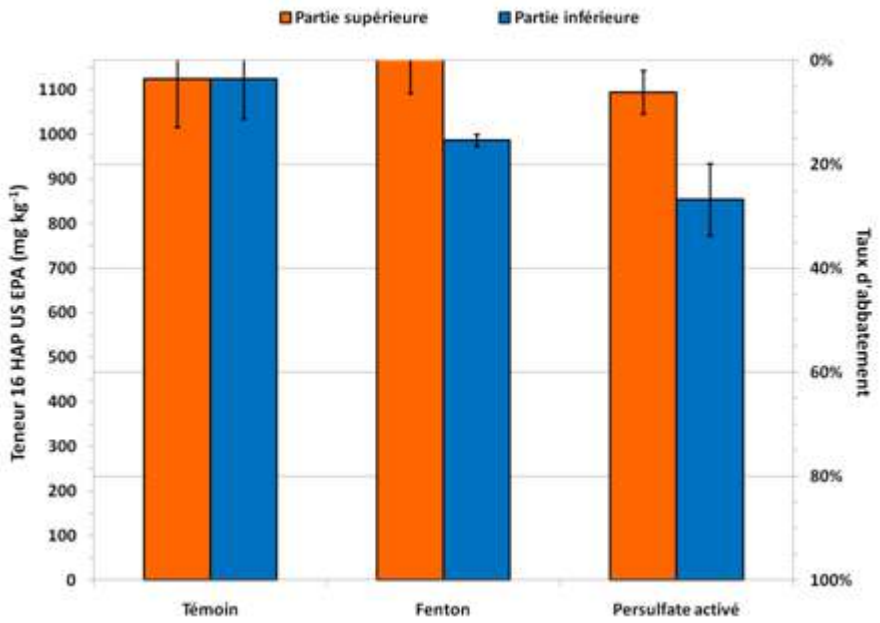


Figure V-1 : Résultats du traitement de la terre TNM en colonne (impact disponibilité HAP)

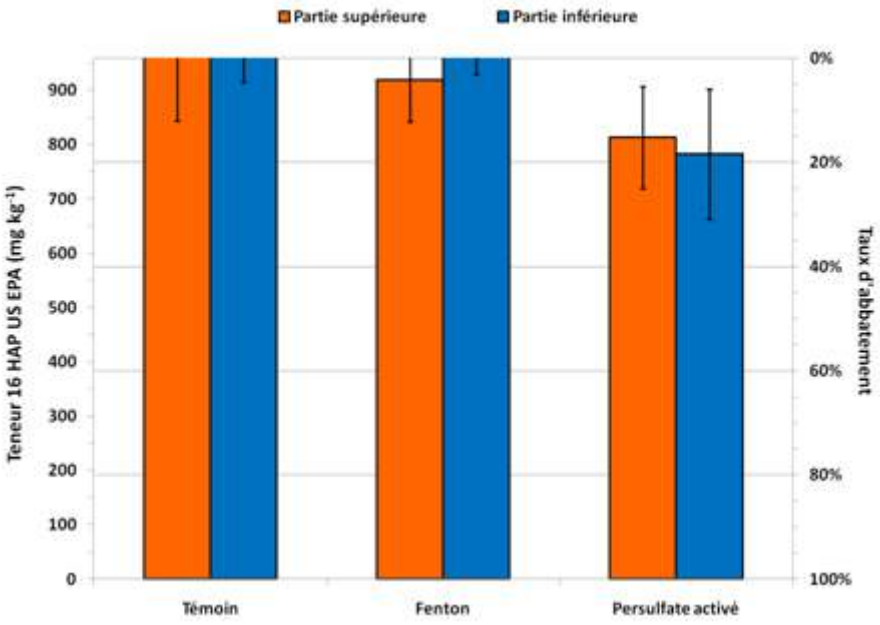


Figure V-2 : Résultats du traitement de la terre TH en colonne (impact disponibilité HAP)

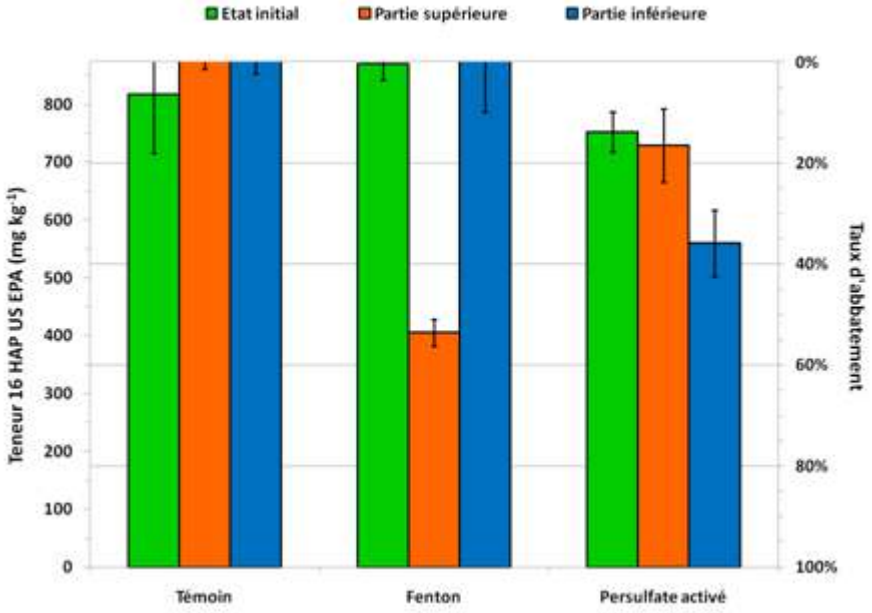


Figure V-3 : Résultats du traitement de la terre TCh en colonne (impact disponibilité HAP)

Tout d'abord, les résultats montrent que l'oxydation chimique est beaucoup plus efficace dans le cas de la terre TCh, fraîchement contaminée, en particulier avec le réactif de Fenton (55% d'abattement dans la partie supérieure) que dans le cas des terres TNM et TH, anciennement contaminées (< 15%). Cela met en évidence l'impact considérable de l'âge de la pollution et donc de la disponibilité des HAP sur l'efficacité de l'oxydation chimique.

Ceci est en accord avec nos précédents résultats ainsi que ceux de la littérature (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Hawthorne *et al.*, 2002 ; Bogan et Trbovic, 2003 ; Rivas, 2006). Cela souligne l'importance de mener des études avec des échantillons de terre contaminée du site à traiter plutôt qu'avec une terre contaminée en laboratoire. Depuis quelques années, un plus grand nombre d'articles avec des terres anciennement contaminées a été publié (Jonsson *et al.*, 2006 ; Ferrarese *et al.*, 2008 ; Andreottola *et al.*, 2009 ; Gryzenia *et al.*, 2009 ; Valderrama *et al.*, 2009 ; Richardson *et al.*, 2011) cependant de nombreuses contributions se basent sur des échantillons contaminés fraîchement au laboratoire (Watts *et al.*, 2002 ; Bogan et Trbovic, 2003 ; Chen *et al.*, 2009 ; De Souza e Silva *et al.*, 2009a ; De Souza e Silva *et al.*, 2009b).

L'extraction à la cyclodextrine confirme la très faible disponibilité des HAP dans les terres anciennement polluées comparée à celle contaminée au laboratoire. La Figure V-4 présente la quantité de HAP extrait par la cyclodextrine en fonction de la terre, avant et après les différents traitements. Au total, environ 5% des HAP sont extraits de la terre TCh non traitée tandis que moins de 0,2% le sont avec les terres de cokerie TNM et TH. On s'attendait à extraire une plus grande fraction de HAP de la terre TCH contaminée au laboratoire et des deux terres de cokerie. En effet, une thèse avait déjà étudié la disponibilité des HAP dans la terre TNM et TH et elle avait montré que les fractions rapidement désorbables étaient comprises entre 0,7 et 6,5% de la teneur totale en HAP. Cependant, les résultats avaient été obtenus avec la méthode d'extraction à la résine Tenax (Barnier, 2009).

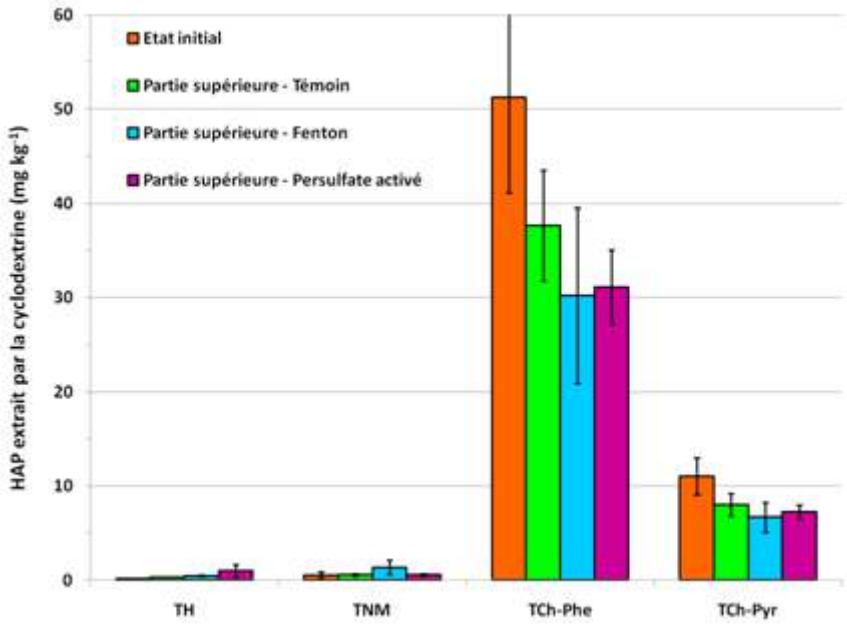


Figure V-4 : Quantité de HAP extrait par la cyclodextrine dans les terres TNM, TH et TCh

2.3.2 Etude de l'abattement en fonction des conditions opératoires

Dans le cas de la terre TCh, nous avons observé une diminution significative de la quantité extraite - et donc de la fraction de HAP disponibles dans la partie supérieure des terres traités par le réactif de Fenton et le persulfate activé. Cela est cohérent avec le réactif de Fenton puisqu'il a dégradé plus de 50% des HAP. Par contre, c'est moins évident pour le persulfate activé qui a conduit à un taux d'abattement de seulement 20%. Cela peut s'expliquer par la dégradation des HAP extrait, par le persulfate résiduel contenu dans la terre traitée. En effet, l'analyse du percolat a montré que 30 à 40% du persulfate de sodium n'était pas consommé (Annexe V-39). Autrement, l'extraction plus facile du phénanthrène que du pyrène peut s'expliquer par son plus faible encombrement stérique (3 cycles contre 4).

Dans le cas du traitement de la terre TCh par le réactif de Fenton, qui est le seul à avoir bien dégradé les HAP, seule la partie supérieure a été traitée. Ce résultat est similaire à celui des expériences en lysimètre lors desquelles la dégradation avait eu essentiellement lieu dans les 10 premiers cm. La faible persistance du réactif de Fenton est probablement à l'origine de ce résultat, sachant qu'en sortie de colonne aucune trace de peroxyde d'hydrogène n'a été détectée (Annexe V-39).

L'augmentation du temps de passage par rapport aux précédentes expériences (de 30 min à 2 h) a permis de diminuer la concentration résiduelle d'oxydant dans le percolat. Néanmoins, il faut aussi s'assurer que le traitement ait lieu en profondeur, malgré le mode d'introduction des réactifs, qui n'est pas le plus approprié (Chapitre IV : 4).

Dans le cas de la terre TCh, le persulfate activé a été peu efficace malgré la disponibilité plus élevée des HAP. La chute du pH jusqu'à environ 1 (Annexe V-40) semble être la principale cause. En effet, le persulfate est connu pour être plus efficace en milieu basique (Block *et al.*, 2004 ; Huling et Pivetz, 2006). Dans le cas du réactif de Fenton, la diminution du pH a été au contraire favorable (Chapitre I : 3.3.2). Avec les terres TNM et TH, tamponnées par le carbonate, le pH est resté compris entre 7 et 8 (Annexe V-40), et dans ces conditions, le persulfate a été un peu plus efficace que le réactif de Fenton.

Enfin, nous avons constaté des différences de dégradation entre les HAP en fonction de leur nombre de cycles. Avec la terre TCh, le pyrène a été nettement plus dégradé que le phénanthrène (80% d'abattement contre seulement 30%, Annexe V-37 et Annexe V-38).

Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par Forsey, dans le cas d'eaux contaminées traitées avec du permanganate (Forsey, 2004 ; Forsey *et al.*, 2010). La vitesse de dégradation augmentait avec le nombre de cycle en raison de la diminution de l'énergie des liaisons des cycles (abaissement de l'aromaticité). Cependant, ils sont en désaccord avec des travaux précédents effectué avec la terre TCh (De Souza e Silva *et al.*, 2009a ; De Souza e Silva *et al.*, 2009b). Cela pourrait s'expliquer par un temps de vieillissement suffisamment long entre le moment de leur préparation et celui du traitement (donnée manquante). En effet, des travaux ont montré qu'après une période de seulement 40 j, la disponibilité et la dégradabilité des HAP avaient significativement baissées dans différents échantillons de terre contaminés au laboratoire (Bogan et Trbovic, 2003). Or, les processus de séquestration concernent davantage les HAP légers qui présentent un encombrement stérique plus faible et une solubilité plus élevée que les HAP lourds puisqu'ils vont alors diffuser plus profondément et plus rapidement dans les microporosités.

On a retrouvé cette tendance lors du traitement de la terre TNM puisque les HAP à 5 ou 6 cycles ont été plus dégradés que ceux à 4 cycles (Annexe V-32 et Annexe V-33). Cependant, les expériences ont aussi montré que les HAP à 2 ou 3 cycles étaient aussi bien dégradés que ceux à 5 ou 6 cycles (Annexe V-31). Ce phénomène est probablement dû à la sorption plus faible des HAP légers sur la matière organique qui sont alors plus disponibles.

Enfin, les résultats de traitement de la terre TH ne présentent pas de différences de dégradation entre les 16 HAP qui sont tous très peu disponibles (Annexe V-34, Annexe V-35 et Annexe V-36). Cette différence entre les deux terres de cokerie peut s'expliquer par leurs caractéristiques physico-chimiques différentes (Chapitre I : 2.3.2).

2.4 Conclusion

Ces expériences ont permis de mettre en évidence le lien entre l'âge de la pollution, la disponibilité des HAP et l'efficacité de l'oxydation chimique. En effet, le réactif de Fenton a été beaucoup plus efficace avec la terre TCh, contaminée fraichement au laboratoire qu'avec les terres de cokerie TNM et TH, anciennement contaminées. De plus, l'extraction à la cyclodextrine a permis de confirmer que les HAP étaient plus disponibles dans la terre TCh que dans les terres TNM et TH.

Cependant, le réactif de Fenton n'a agi que sur la partie supérieure de la colonne en raison de sa faible persistance. Le traitement pourrait être optimisé en jouant sur le temps de passage mais il semblerait préférable d'opter pour une technique d'injection avec malaxage à l'échelle du terrain en raison des problèmes récurrents d'engorgement et donc d'infiltration. De plus, la mise en contact de l'oxydant et de la terre sur l'ensemble de la zone à traiter serait meilleure.

Le persulfate de sodium activé a, quant à lui, été peu efficace avec la terre TCh, malgré la meilleure disponibilité des HAP. La chute du pH (≈1) est sans doute à l'origine de ce résultat tandis que la diminution du pH avec le réactif de Fenton est plus favorable. A l'inverse, dans le cas des terres carbonatées TNM et TH, le pH est resté compris entre 7 et 8 et le persulfate activé a été plus efficace que le réactif de Fenton.

Enfin, la comparaison des taux d'abattement de chacun des 16 HAP a permis de montrer l'influence de leur nombre de cycle sur leur disponibilité et leur dégradabilité. Ainsi, plus un HAP contient de cycles, plus il est facile à oxyder (moins stable thermodynamiquement) et moins il aura tendance à être séquestré (moins soluble et plus gros), cependant il sera plus fortement adsorbé sur la matière organique (meilleure affinité : K_{oc} et K_{ow}). Ainsi, nous constatons avec la terre TNM que le traitement par oxydation chimique attaque davantage la fraction légère (2 à 3 cycles) et la fraction lourde (5 à 6 cycles) que les HAP intermédiaires à 4 cycles. Cependant, ce n'est pas le cas dans la terre TH. En effet, la disponibilité des HAP dépend également beaucoup des caractéristiques de la terre contaminée (porosité, teneur en carbone organique, nature des composés organiques, surface spécifique, *etc*.) (Bogan et Trbovic, 2003 ; Barnier, 2009).

Ces expériences ont été menées avec trois échantillons de terre très contrastés en système ouvert. Pour approfondir et affiner les résultats obtenus nous avons donc décidé ensuite de travailler avec 5 échantillons de terres un peu moins contrastés et en réacteurs fermés afin de favoriser le contact oxydant/polluant.

3 Etude approfondie de l'influence de la disponibilité des HAP vis-à-vis de l'oxydation

3.1 Principe

Notre objectif ici est d'étudier en détail l'influence des facteurs qui limitent la disponibilité des HAP vis-à-vis de l'oxydation : la disponibilité, gouvernée par l'âge de la contamination et la nature de la matière organique et la teneur en carbonate pour les processus radicalaires. Pour cela, nous avons travaillé avec cinq terres contaminées moins contrastées que précédemment, avec un « gradient de contamination ». En effet, nous avons relevé un écart important entre la terre TCh dopée avec 2 HAP modèles et les deux terres de cokeries, liée notamment à la différence de nature et de teneur de matière organique. C'est pourquoi nous avons choisi ici d'extraire la matière organique des terres de cokerie TNM et TH et de doper la terre TCh et les terres de cokeries elles-mêmes avec ces extraits organiques. Nous arrivons ainsi à des terres portant des contaminations représentatives de celles des terres polluées mais fraîchement ajoutées, donc a *priori* plus disponibles. Cela permet aussi de tester « l'effet matrice » c'est-à-dire celui de la composition globale de la terre et surtout de sa teneur en carbonates. Nous avons donc travaillé avec les deux terres de cokeries brutes TNM et TH (Chapitre II : 2.2.1), ces deux terres « dopées » avec leur propre extrait organique TNMD et THD (3.2.2) ainsi que la terre TCh (Chapitre II : 2.2.2) dopée avec l'extrait organique de la terre TNM (3.2.1).

Les expériences ont été menées en réacteurs fermés avec des suspensions de terre préalablement broyée en dessous de 500 µm (Chapitre II : 3.3) afin d'optimiser la réaction chimique (contact oxydant/polluant). Ainsi les résultats dépendent seulement des paramètres physico-chimiques de la terre, des HAP et de l'oxydant utilisé.

En plus du réactif de Fenton et du persulfate de sodium activé par H_2O_2, nous avons réutilisé le persulfate de sodium sans activation et le permanganate de potassium afin de confronter les oxydants réagissant par mécanisme radicalaire et généralement peu persistants à ceux réagissant par oxydoréduction et beaucoup plus persistants. En effet, la teneur élevée en carbonate dans les terres de cokerie peut particulièrement nuire aux processus radicalaires et la persistance de l'oxydant est *a priori* plus favorable à la dégradation des HAP séquestrés en raison de la lenteur de l'étape de déséquestration.

Les expériences ont été effectuées en triplicat, cette démarche, de même que le broyage, est adoptée en vue d'avoir des résultats les plus précis possibles. De même, toutes les analyses (teneur en HAP, teneur de l'extrait organique et extraction à la cyclodextrine) ont été répétées trois fois. L'analyse de la teneur de l'extrait organique a permis d'évaluer l'impact de l'oxydant sur la matière organique.

3.2 Mode opératoire

3.2.1 Contamination de la terre TCh

Un kg de terre TCh (Chapitre II : 2.2.2) a été réparti dans 5 flacons en verre de 250 mL, placés au congélateur, avant d'être lyophilisée pendant au moins 24 h puis broyée à 500 µm à l'aide d'un broyeur à disques vibrants (Chapitre II : 3.3).

Ensuite, un échantillon de 275 g de TNM lyophilisée et broyée à 500 µm (de la même façon) a été réparti dans 11 cellules d'ASE et les composés organiques ont été extraits au dichlorométhane par ASE (Chapitre II : 3.4.2). Deux cycles d'extraction ont été nécessaires pour récupérer plus de 98% des composés organiques extractibles par ASE (vérifié au préalable lors de test d'extraction). Les extraits des 11 cellules ont alors été récupérés et une partie du solvant a été évaporée au TurboVap® (Chapitre II : 3.4.3) afin que le volume total des extraits soit environ de 250 mL.

275 g de terre TCh lyophilisée et broyée a alors été mélangé régulièrement à l'aide d'une spatule en inox avec l'extrait organique de la terre TNM dans un grand cristallisoir, placé sur une balance tarée et sous une hotte ventilée. Quand la masse ne variait plus, à la fin de l'évaporation du dichlorométhane, la terre TCh contaminée (TChD) a été conservée au congélateur dans un flacon en verre fermé. Des échantillons ont été prélevés pour mesurer la teneur de l'extrait organique, la teneur initiale en HAP (Chapitre II : 3.4 et Chapitre II : 3.5) et la fraction disponible par la méthode d'extraction à la cyclodextrine (2.2.2).

3.2.2 Dopage des terres de cokerie TNM et TH

Le dopage des terres de cokerie a consisté à extraire le maximum de composés organiques par ASE puis à les réintroduire afin d'améliorer la disponibilité des HAP. On a procédé comme précédemment (3.2.1) sauf que l'extrait obtenu a été réintroduit dans la terre contenue dans les cellules d'ASE après extraction (récupérée et rassemblée dans un grand cristallisoir).

Quand le dichlorométhane a été complètement évaporé, les terres dopées, TNMD et THD, ont été introduites dans un flacon en verre fermé, conservé au congélateur. De même, des échantillons ont été prélevés pour mesurer la teneur de l'extrait organique, la teneur initiale en HAP et la fraction disponible par extraction à la cyclodextrine.

3.2.3 Protocole de traitement

Les expériences ont été menées dans des flacons en verre Schott® de 250 mL placés sur une table d'agitation à 250 tr min^{-1}. Les flacons ont été fermés et recouverts de papier aluminium. 15 g de terre lyophilisée ont été mises en suspension dans 30 mL d'eau ultra-pure.

Les cinq terres polluées, TChD, TNM, TNMD, TH et THD, ont été traitées soit avec le réactif de Fenton (rapport molaire $[H_2O_2]$:$[FeSO_4]$ ≈ 20:1), soit avec le persulfate de sodium activé par H_2O_2 (rapport molaire $[H_2O_2]$:$[Na_2S_2O_8]$ ≈ 5:1), soit avec du persulfate de sodium non activé, soit avec du permanganate de potassium, soit avec uniquement l'eau ultra-pure (expérience témoin). Au total, 75 expériences ont ainsi été effectuées. Pour chacun des oxydants, une même quantité a été introduite initialement pour les 5 types de terres (Tableau V-1). Cette quantité était comprise entre 4 et 6,4 fois la DSO suivant la teneur initiale des terres en HAP Après avoir laissé réagir pendant 7 j, le pH des suspensions de terre a été mesuré avant de les congeler puis de les lyophiliser pendant environ 2 j (Chapitre II : 3.2.2). Les échantillons lyophilisés ont ensuite été conservés au congélateur. Des échantillons ont par la suite été prélevés pour mesurer la teneur de l'extrait organique et la teneur en HAP.

Tableau V-1 : Quantités d'oxydant utilisées en réacteurs fermés pour l'étude de la disponibilité des HAP vis-à-vis de l'oxydation

Oxydant	Réactif de Fenton		Persulfate activé		Persulfate de sodium	Permanganate de potassium
	H_2O_2	$FeSO_4,7H_2O$	H_2O_2	$Na_2S_2O_8$		
Quantité (g)	0,75	0,306	0,625	0,875	5,25	2,32
Dose (g kg^{-1})	50	20,4	41,7	58,3	350	155

3.3 Résultats et discussion

Les résultats du traitement en réacteurs fermés des terres TChD, TNMD, TNM, THD et TH sont rassemblés sur la Figure V-5. La teneur résiduelle en 16 HAP USEPA est présentée en fonction du traitement avec les cinq terres étudiées. Nous avons présenté en annexe les résultats correspondant aux fractions légère (2 à 3 cycles, Annexe V-41), intermédiaire (4 cycles, Annexe V-42) et lourde (5 à 6 cycles, Annexe V-43).

Tout d'abord, nous constatons que le permanganate de potassium a été de loin l'oxydant le plus efficace avec un taux d'abattement compris entre 40 et 80% en fonction de la terre polluée (Figure V-5). Les différentes fractions de HAP ont été quasiment autant dégradées bien qu'il semble que les HAP à 4 cycles aient été sensiblement moins touchés (Figure V-6).

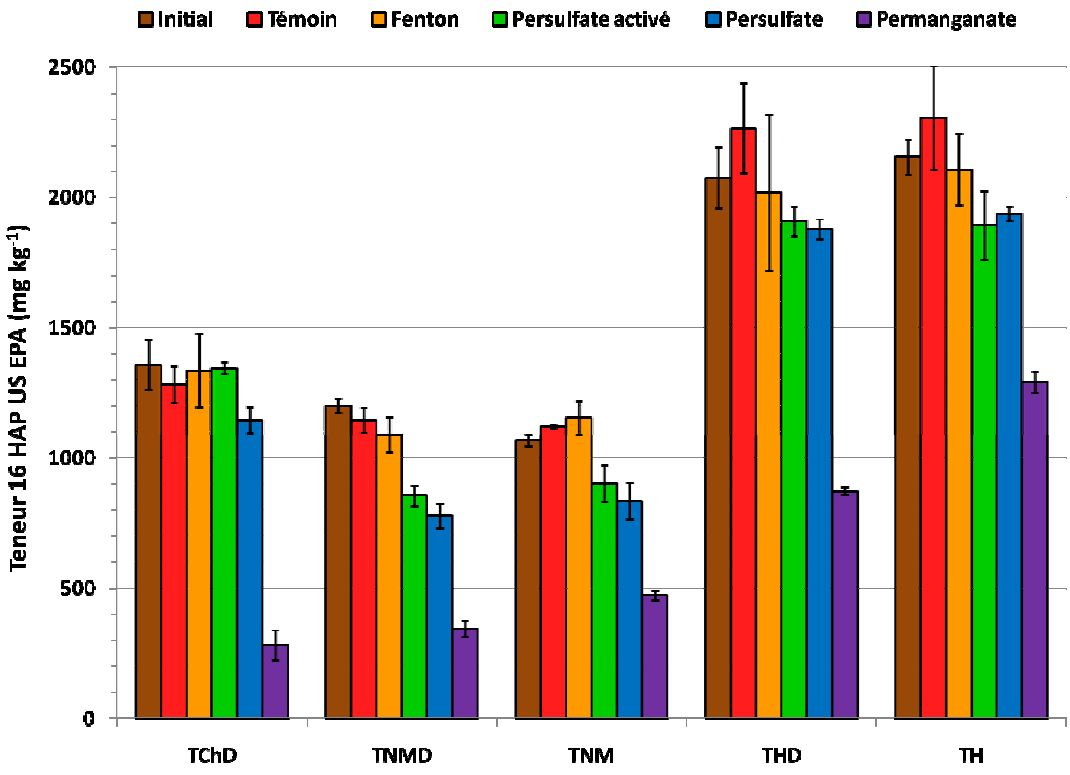


Figure V-5 : Teneur en 16 HAP US EPA avant et après traitement en réacteurs fermés

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus en colonne qui montraient que l'oxydation dégradait davantage la fraction légère (2 à 3 cycles) et la fraction lourde (5 à 6 cycles) que les HAP intermédiaires à 4 cycles (2.3). En effet, le nombre de cycle des HAP a une influence sur leur disponibilité et donc leur dégradabilité (Bogan et Trbovic, 2003).

Toutefois les différences ont été moins marquées, probablement en raison du broyage à 500 µm au lieu du tamisage à 2 mm. En effet, cela a pu améliorer la disponibilité des HAP en plus d'améliorer la mise en contact de la terre polluée et de l'oxydant.

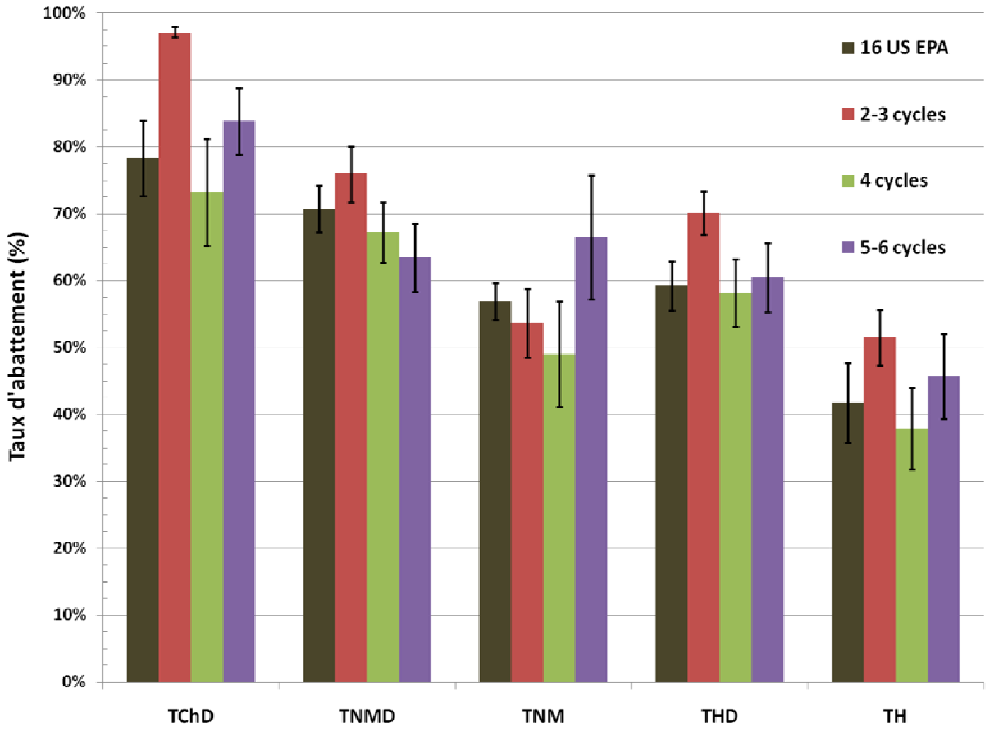


Figure V-6 : Taux d'abattement des différentes fractions de HAP après traitement au permanganate

L'extraction des HAP à la cyclodextrine a d'ailleurs été beaucoup plus efficace que lors des expériences en colonne avec les terres tamisées (Figure V-4) avec un rendement global compris entre 10 et 45% en fonction de la terre étudiée (Figure V-7). Le taux de HAP extraits est plus élevé avec les terres dopées TChD, TNMD et THD qu'avec les terres de cokerie brutes TNM et TH. Cela confirme que l'âge de la pollution joue un rôle important sur la disponibilité des HAP et par conséquent sur l'oxydation chimique (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Hawthorne *et al.*, 2002 ; Bogan et Trbovic, 2003). De plus, ces expériences ont confirmées que moins les HAP possédaient de cycles (encombrement stérique faible) plus ils étaient extraits par les molécules de cyclodextrine (Figure V-7).

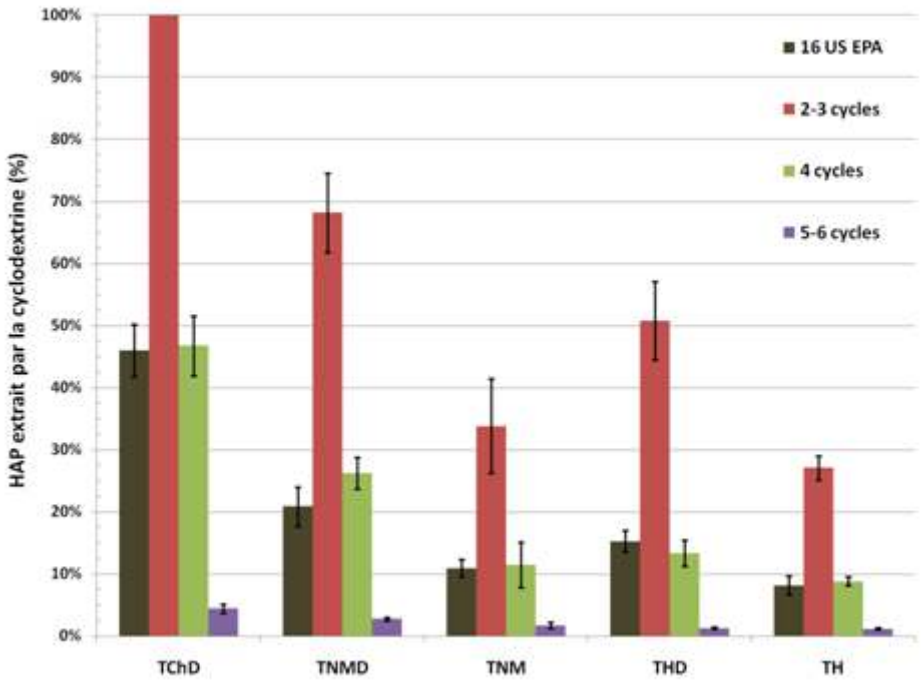


Figure V-7 : Taux d'HAP extrait (%) à la cyclodextrine au total et en fonction du nombre de cycle

Ces expériences ont permis également permis de confirmer la corrélation positive entre la disponibilité des HAP (extractabilité) et le taux d'abattement obtenu par oxydation chimique, en particulier avec le permanganate de potassium (Figure V-8).

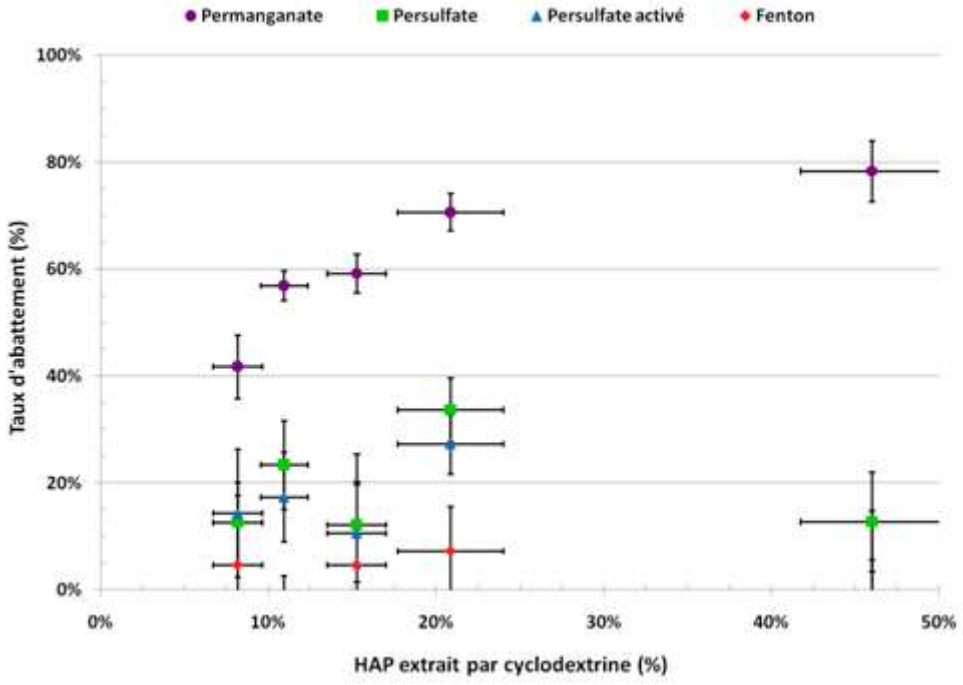


Figure V-8 : Mise en relation du taux d'abattement et du taux d'extraction des 16 HAP US EPA

Cependant, les taux d'abattement moins bons obtenus avec les autres oxydants (Annexe V-44, Annexe V-45, Annexe V-46) sont beaucoup moins bien corrélés au rendement d'extraction des HAP par la cyclodextrine (Figure V-8), quelle que soit la fraction considérée (légère, Annexe V-47, intermédiaire, Annexe V-48, lourde, Annexe V-49). Cela met en évidence l'impact d'autres facteurs limitants comme le pH, la teneur en carbonate de calcium, celle en composés organiques ainsi que leur nature (Bogan et Trbovic, 2003) ou bien d'autres caractéristiques physico-chimiques de la terre traitée.

Par exemple, le persulfate activée ou non a été moins efficace avec la terre TChD qu'avec les terres de cokerie dopées, malgré la meilleure disponibilité des HAP (Figure V-7). Ce résultat, cohérent avec celui déjà obtenu précédemment en colonne (2.3), s'explique par la diminution du pH avec la terre TChD ($\approx$ 5, Annexe V-52) contrairement aux terres de cokerie dont la teneur élevée en carbonate permet de maintenir le pH entre 7 et 8.

Par ailleurs, nous remarquons que le réactif de Fenton a été peu efficace même avec la terre TChD (Figure V-5) en réacteurs fermés alors qu'en colonne jusqu'à 50% d'abattement avait été obtenu avec la terre TCh contaminée avec deux HAP modèles (phénanthrène et pyrène). Cela permet de mettre en évidence deux autres facteurs limitants : (i) la faible persistance de l'oxydant qui ajouté en une fois en réacteurs fermés est moins efficace qu'ajouté progressivement en colonne et (ii) la compétition avec les autres composés organiques présents dans l'extrait organique de TNM qui a servi à la contamination de TChD. De nombreuses études de traitement de sols contaminés par des HAP ont souligné la limitation de l'oxydation chimique par la compétition avec les autres composés organiques (Flotron *et al.*, 2005b ; Jonsson *et al.*, 2006 ; Ferrarese *et al.*, 2008 ; Chen *et al.*, 2009 ; Valderrama *et al.*, 2009). L'analyse de la teneur en organique dans l'extrait des terres après traitement dans le DCM (Annexe V-50) ou l'ACN (Annexe V-51) ne permet pas de confirmer un impact du réactif de Fenton sur les autres composés organiques car elle n'a pas varié significativement.

Enfin, dans le cas du permanganate, la teneur en organique dans l'extrait a, au contraire, fortement chuté, ce qui est le signe d'une forte consommation parasite avec les composés organiques autres que les HAP. Cependant, cela n'a pas empêché d'obtenir de bons taux d'abattement, jusqu'à 80% avec la terre TChD. Par conséquent, soit le permanganate réagit plus spécifiquement avec les HAP que les autres oxydants, soit la compétition avec la matière organique n'est pas le principal facteur qui explique les faibles taux d'abattement obtenus avec le persulfate (activée ou non) et plus particulièrement avec le réactif de Fenton.

3.4 Conclusion

Ces expériences ont permis de confirmer et d'expliquer le lien entre l'âge de la pollution, la disponibilité des HAP en fonction du nombre de cycles et l'efficacité de l'oxydation chimique. Elles ont aussi permis de mettre en évidence l'impact d'autres facteurs comme le pH de la terre, sa teneur en carbonate et celle en composés organiques.

Le permanganate a été le plus efficace (40 à 80% d'abattement) en raison probablement de sa grande persistance adaptée à la faible disponibilité des HAP et de sa compatibilité générale avec les caractéristiques physico-chimiques des terres traitées (pH, teneur en carbonate et en composés organiques). Globalement, les réactifs agissant par oxydoréduction (permanganate et persulfate) ont été plus efficaces que ceux faisant intervenir des radicaux (réactif de Fenton et persulfate activé). Cela peut s'expliquer par la teneur élevée en carbonate qui peut entrainer la consommation parasite des radicaux (Touzé *et al.*, 2005 ; Huling et Pivetz, 2006 ; Liang *et al.*, 2006) et la plus faible spécificité des radicaux qui sont alors fortement consommés dans le cas d'une teneur élevée en composés organiques (Flotron *et al.*, 2005b ; Jonsson *et al.*, 2006 ; Ferrarese *et al.*, 2008 ; Chen *et al.*, 2009 ; Valderrama *et al.*, 2009).

Cependant, le permanganate a un impact élevé sur la qualité des sols traités (Sirguey *et al.*, 2008) bien qu'il soit possible de le limiter en réduisant la vitesse de précipitation du dioxyde de manganèse produit (Crimi et Ko, 2009 ; Crimi *et al.*, 2009). Malgré tout, seul le permanganate semble approprié au traitement des terres de cokerie. Par conséquent, dans le cadre du projet OXYSOL, il sera nécessaire de restaurer les fonctions du sol fortement impactées par des procédés de reconstruction à partir d'amendements (déchets verts, sous-produits papetiers, terreau, *etc.*) (Séré, 2007a ; Séré, 2007b ; Séré *et al.*, 2008 ; Séré *et al.*, 2010). Ce travail a été effectué en parallèle dans le cadre de la thèse de F. Laurent dont l'objectif final est de créer les conditions pour l'installation durable d'une végétation à but paysager ou énergétique.

Finalement, une dernière série d'expérience a été effectuée pour comparer les effets des différents facteurs limitants qui ont été mis en évidence. Pour cela, davantage de modalités de terre contaminée ont été utilisées en jouant principalement sur leur teneur en carbonate, la disponibilité des HAP, la nature de la matière organique et globalement sur la matrice traitée (sable, terre agricole ou terres de cokerie). Par ailleurs, l'ajout progressif des réactifs a été de nouveau testé avec le réactif de Fenton et le persulfate activé (peu persistants) afin d'améliorer leur efficacité.

4 Comparaison de l'impact de différents facteurs limitants vis-à-vis de l'oxydation chimique

4.1 Principe

L'objectif de cette dernière série d'expériences a été de conforter et d'affiner les résultats acquis précédemment. Plus précisément, le but est de découpler l'impact des différents facteurs limitants identifiés : la disponibilité des HAP, la teneur en carbonate et en composés organiques, les caractéristiques physico-chimiques de la matrice polluée.

Onze modalités de terre contaminée ont été utilisées. Pour analyser l'influence de la teneur en carbonate, des échantillons de terre TNM et TH ont été partiellement décarbonatés avec de l'acide chlorhydrique avant le traitement. Par ailleurs, nous avons poursuivi les expériences avec les terres de cokerie dopées afin de continuer à étudier l'impact de l'âge de la pollution et donc de la disponibilité des HAP sur l'efficacité de l'oxydation chimique. De plus, des expériences ont également été menées avec les terres de cokerie ayant subi au préalable un cycle d'extraction ASE au DCM et ainsi perdu une grande part des HAP et des composés organiques qu'elles contenaient. L'objectif était de vérifier que le traitement ne rende accessible, en s'attaquant à la matière organique, de nouveaux HAP qui étaient auparavant peu disponibles. Enfin, pour étudier l'influence des caractéristiques physico-chimiques de la matrice, des expériences ont été effectuées avec des échantillons de sable et de terre agricole (TCh) contaminés avec l'extrait organique des terres de cokerie.

Les traitements ont été menés exactement dans les mêmes conditions que précédemment afin de pouvoir comparer les résultats. Le réactif de Fenton, le persulfate de sodium activé ou non par H_2O_2 et le permanganate de potassium ont été de nouveau utilisés. Cependant, comme l'efficacité du réactif de Fenton et du persulfate activé avait été faible (taux d'abattement < 20%), nous avons repris l'ajout progressif des réactifs. Les expériences et analyses ont été effectuées en triplicat. Ce travail a été effectué avec V. Mora et en partenariat avec K. Hanna et P. Faure.

4.2 Mode opératoire

4.2.1 Echantillons de terre polluée

Onze modalités de terre ont été préparées (4.2.2) à partir des terres de cokerie TNM et TH tamisées à 2 mm, de la terre agricole TCh et de sable de Fontainebleau, préalablement lyophilisés puis broyés en dessous de 500 µm :

- les terres **TNM** et **TH** qui ont seulement été lyophilisées puis broyées,
- les terres **TNM DC** et **TH DC** qui ont été en plus décarbonatées par l'ajout d'une quantité adéquate d'acide chlorhydrique (4.2.2),
- les terres **TNM D** et **TH D** dont une grande part de la matière organique a été extraite par ASE puis réintroduite afin d'améliorer la disponibilité des HAP,
- les terres **TNM E** et **TH E** dont la matière organique a été en grande partie extraite par ASE mais pas réintroduite,
- les sables **SNM** et **SH** contaminés avec l'extrait organique d'une quantité équivalente, respectivement, de terre TNM et TH,
- Et la terre **TCh D** qui correspond à la contamination de la terre agricole TCh par l'extrait organique d'une quantité équivalente de terre TNM.

4.2.2 Préparation des différents échantillons

La première étape a consisté à lyophiliser puis broyer en dessous de 500 µm à l'aide d'un broyeur à disques vibrants (Chapitre II : 3.3), environ 1,2 kg de terre TNM et TH, 200 g de terre TCh et 800 g de sable de Fontainebleau.

Ensuite, nous avons commencé par préparer 350 g de sable SNM contaminé avec l'extrait organique de 350 g de terre TNM, obtenue par ASE avec du dichlorométhane comme solvant d'extraction. Nous avons suivi exactement le même protocole que lors de la contamination de la terre agricole TCh (3.2.1) mais cette fois-ci la terre TNM a été répartie dans 23 cellules d'ASE. Après extraction, la terre TNM a été récupérée (terre TNM E).

De même, 350 g de sable SH ont été contaminés avec l'extrait organique de 350 g de terre TH, qui fut alors récupérée pour constituer la modalité TH E. Par ailleurs, 100 g de terre TCh a été contaminée avec l'extrait organique de 100 g de terre TNM (modalité TCh D).

Ensuite 100 g de terre TNM D et de terre TH D ont été préparés selon le protocole de dopage (3.2.2). Il s'agit d'extraire une grande partie de la matière organique par ASE puis de la réintroduire afin d'améliorer la disponibilité des HAP.

Enfin, environ 300 g de terre TNM DC et TH DC ont été préparés en ajoutant de l'acide chlorhydrique à environ 400 g de terre TNM et TH, respectivement. La quantité d'acide a été calculée afin de diviser par 2 la teneur en carbonate. Ainsi nous avons introduit 13 g de HCl par kg de terre TNM (35,7 g kg^{-1} de $CaCO_3$) et 130 par kg de terre TH (360 g kg^{-1} de $CaCO_3$). La décarbonatation a été effectuée dans un flacon en verre (1 L) avec 60 mL d'eau ultra-pure et en ajoutant l'acide (solution à 37% en masse) progressivement.

L'analyse de la teneur initiale en HAP et en composés organiques extraits des différentes terres a été effectuée en triplicat ainsi que l'extraction à la cyclodextrine. Toutefois, la solution de cyclodextrine a été préparée trois fois moins concentrée (20 g L^{-1}) à cause d'une erreur expérimentale et nous n'avons pas pu utiliser les précédents agitateurs orbitaux mais une table d'agitation.

4.2.3 Protocole de traitement

Comme précédemment, les expériences ont été menées dans des flacons en verre (250 mL) placés sur une table d'agitation à 250 tr min^{-1}. 15 g de terre lyophilisée ont été mises en suspension dans 30 mL d'eau ultra-pure. Après l'ajout des réactifs, les flacons ont été fermés et recouverts de papier aluminium.

Les onze modalités de terres polluées ont été traitées pendant 5 j (Tableau V-2), soit avec le réactif de Fenton (F) (rapport molaire $[H_2O_2]$:$[FeSO_4]$ ≈ 20:1), soit avec le persulfate de sodium activé par H_2O_2 (PSA) (rapport molaire $[H_2O_2]$:$[Na_2S_2O_8]$ ≈ 5:1), soit avec du persulfate de sodium non activé (PS), soit avec du permanganate de potassium (PM), soit avec de l'eau ultra-pure (T) (expérience témoin). Le réactif de Fenton et le persulfate activé ont été introduit soit en une fois soit en 20 fois (4 fois par j pendant 5 j avec un intervalle de 2 h).

La même quantité d'oxydant a été introduite dans tous les cas (Tableau V-1), elle était comprise entre 3,2 et 8 fois la DSO selon les terres. Le pH des suspensions a été mesuré avant et après le traitement. Finalement, les suspensions de terre ont été lyophilisées (Chapitre II : 3.2.2) puis des échantillons ont été prélevés pour mesurer la teneur en composés organiques extraits et la teneur en HAP. Afin de limiter le nombre d'expériences, nous avons décidé de ne pas réitérer les expériences précédemment effectuées (3.2) avec un oxydant et un type de terre donnés. De plus, nous avons choisi de ne pas utiliser le réactif de Fenton et le persulfate activé en un seul ajout avec les échantillons de terre partiellement décarbonatés TNM DC et TH DC.

*Tableau V-2 : Traitements effectués en fonction du type de terre lors des deux dernières séries d'expériences (*o *: avant-dernière série (3),* x *: dernière série (4))*

		Traitements effectuées						
		En un seul ajout					En 20 ajouts	
		PM	PS	PSA	F	T	F	PSA
Terres traitées	STH	x	x	x	x	x	x	x
	SNM	x	x	x	x	x	x	x
	TCh D	o	o	o	o	o	x	x
	TH D	o	o	o	o	o	x	x
	TNM D	o	o	o	o	o	x	x
	TH E	x	x	x	x	x	x	x
	TNM E	x	x	x	x	x	x	x
	TH DC	x	x			x	x	x
	TNM DC	x	x			x	x	x
	TH	o	o	o	o	o	x	x
	TNM	o	o	o	o	o	x	x

4.3 Résultats et discussion

Les teneurs en 16 HAP US EPA mesurées avant et après traitement dans les échantillons de terre préparés à partir de la terre TNM sont rassemblées sur la Figure V-9 et celles correspondant aux échantillons préparés à partir de la terre TH sur la Figure V-10. La teneur résiduelle en HAP est présentée en fonction du traitement avec les différentes terres. Nous avons joint en annexe les résultats correspondant seulement aux fractions légère (Annexe V-53 et Annexe V-56), intermédiaire (Annexe V-54 et Annexe V-57) et lourde (Annexe V-55 et Annexe V-58).

Avant de comparer les résultats des différents oxydants, il faut noter que les teneurs résiduelles en HAP correspondant aux expériences témoins ne sont pas significativement différentes des teneurs initiales en HAP excepté dans le cas du sable contaminé SH (Figure V-10). Cette différence pourrait s'expliquer par la forte hétérogénéité du sable contaminé qui ne permettrait pas d'avoir des échantillons représentatifs. En effet, lors de la contamination du sable par l'extrait organique de la terre TH, la matière organique a eu tendance à s'accumuler localement pendant l'évaporation du dichlorométhane, malgré le mélange à la spatule (3.2.1). Par conséquent, il est difficile de conclure sur l'efficacité des oxydants pour le sable SH.

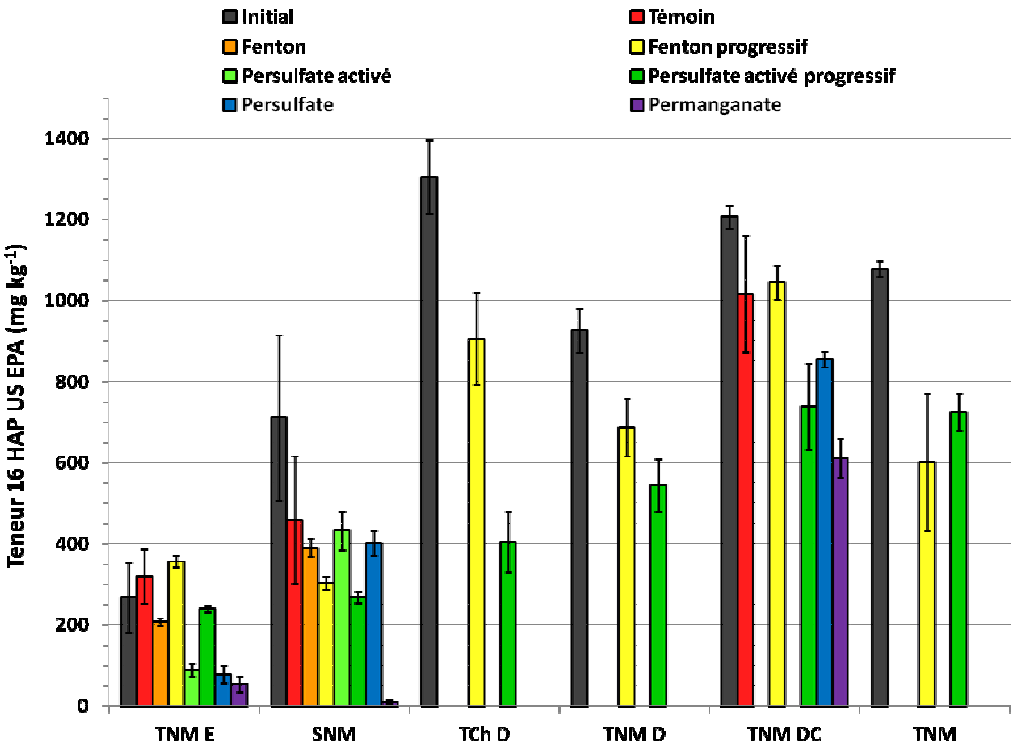


Figure V-9 : Teneur en 16 HAP US EPA en fonction du traitement et de la terre, dérivée de TNM (comparaison facteurs limitants)

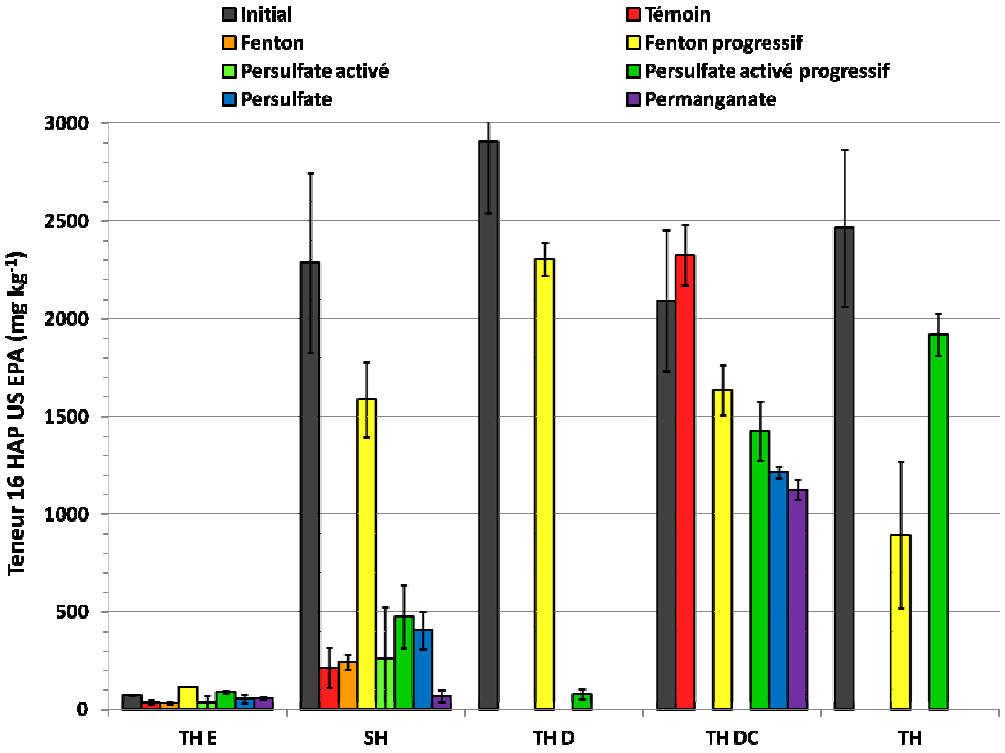


Figure V-10 : Teneur en 16 HAP US EPA en fonction du traitement et de la terre, dérivée de TH (comparaison facteurs limitants)

Dans le cas des cinq terres déjà étudiées (TCh D, TNM D, TNM, TH D et TH) les expériences témoin n'ont pas été refaites pour limiter le nombre d'expériences, cependant les analyses avaient montré que la différence entre les teneurs résiduelles en HAP et les teneurs initiales n'étaient pas significatives (Figure V-5).

Enfin, nous avons vérifié dans le cas des terres TNM E et TH E, dont la matière organique et les HAP ont été partiellement extraits, que les différents traitements n'avaient pas libéré une fraction de HAP séquestrés en dégradant éventuellement la matière organique restante. Au contraire, dans le cas de la terre TNM E, les HAP résiduels non extraits (≈ 300 mg kg^{-1}) ont été plus ou moins dégradés en fonction de l'oxydant (Figure V-9). L'analyse de la quantité de composés organiques extraits avant et après traitement ne permet pas de montrer une dégradation de la matière organique en raison de l'imprécision des résultats et de la forte hétérogénéité des terres TNM E et TH E. En effet, nous avons observé de grandes différences entre les teneurs initiales en composés organiques extrait et celles des expériences témoins.

Pour mieux visualiser et comparer l'efficacité des traitements, nous avons rassemblé sur une même figure les taux d'abattement correspondant à chaque oxydant en fonction des terres traitées. De plus, nous avons présenté les taux d'abattement correspondant aux fractions légère, intermédiaire et lourde des HAP afin d'évaluer l'influence de leur structure des HAP sur leur dégradabilité. Les figures associées au traitement par le permanganate, le persulfate, le persulfate activé ajouté en 20 fois et le réactif de Fenton ajouté en 20 fois sont présentées ci-dessous (Figure V-11, Figure V-12, Figure V-13 et Figure V-14) tandis que celles correspondant au réactif de Fenton et au persulfate activé ajoutés en une fois sont en annexe (Annexe V-59 et Annexe V-60).

4.3.1 Résultats avec le permanganate

Hormis le cas discutable du sable contaminé SH (95% d'abattement *a priori*), apparemment très hétérogène, le permanganate a démontré qu'il était très efficace avec un sable contaminé fraîchement avec l'extrait organique d'une terre de cokerie (taux d'abattement > 98% avec le sable SNM). Si nous considèrons les précédents résultats avec la terre TCh D (80% d'abattement) et TNM D (70% d'abattement) (Figure V-6), qui présentent la même contamination, nous constatons que **la matrice influe sur les performances du permanganate**. Ces résultats sont en accord avec ceux des travaux utilisant des terres contaminées au laboratoire (Chen *et al.*, 2009 ; De Souza e Silva *et al.*, 2009a).

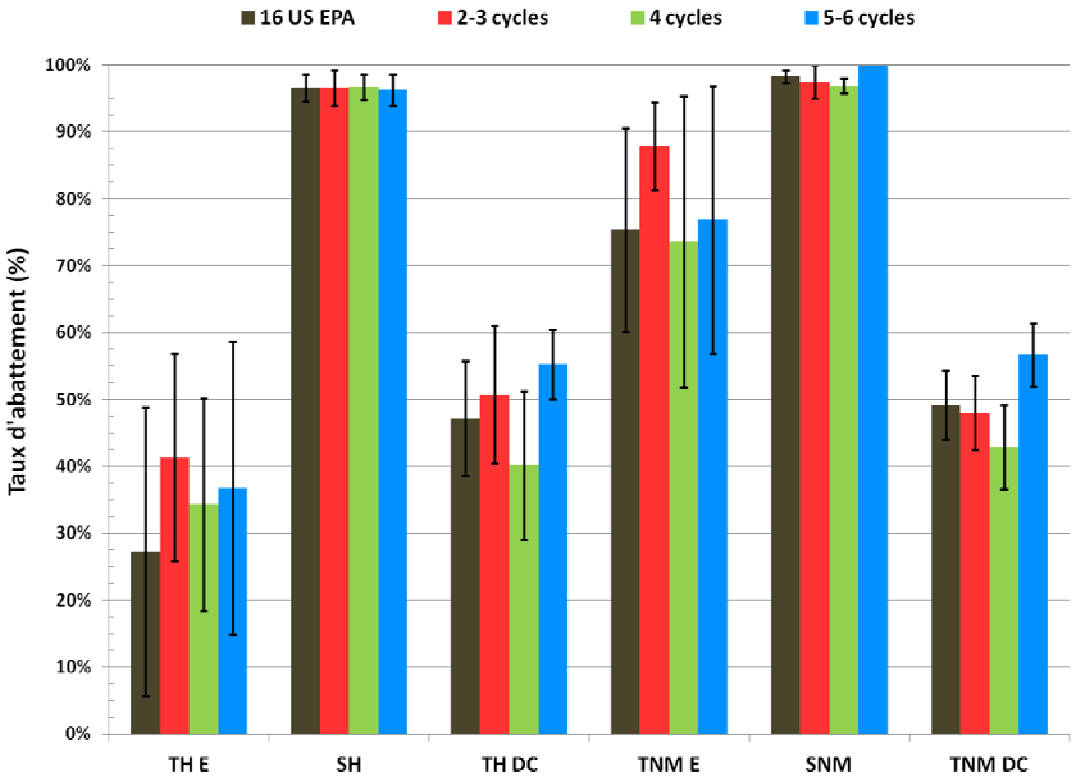


Figure V-11 : Taux d'abattement obtenu avec le permanganate (comparaison facteurs limitants)

Entre le sable SNM et la terre agricole TCh D sableuse (88% de sable), broyés à 500 µm, il y a principalement une différence de composition chimique et en particulier la présence de carbone organique dans la terre TCh D (≈ 12 g kg^{-1}). Même si la quantité est faible, cela peut suffire à expliquer les écarts entre les performances de l'oxydation chimique, en raison de la compétition entre les HAP et la matière organique. De la même façon, la teneur en carbone organique plus élevée la terre TNM D (≈ 70 g kg^{-1}) permet d'expliquer le taux d'abattement obtenu moins élevé.

Les résultats similaires entre les terres TH DC et TNM DC (≈ 50% d'abattement, Figure V-11), partiellement décarbonatées, sont comparables aux résultats sans décarbonatation (TH et TNM, Figure V-6). Par conséquent, la teneur en carbonate ne semble pas être un facteur limitant majeur dans le cas du permanganate. Cependant, lors des expériences précédentes (Figure V-6), le taux d'abattement a été légèrement supérieur avec les terres TNM (55%) et TNM D (70%) comparé aux terres TH (40%) et TH D (60%). Il semble donc que le traitement par le permanganate soit un peu plus favorisé avec la terre TNM et ses dérivées (TNM D et TCh D) et que cette différence soit surtout imputable à une plus grande disponibilité des HAP (Figure V-7), liée peut-être à la différence de nature et de quantité de carbone organique.

Ces résultats sont cohérents avec d'autres travaux qui ont montré l'impact négatif de la teneur en carbone organique lorsqu'elle était supérieure à 5% et qu'à l'inverse l'oxydation chimique était défavorisée dans les sols avec une grande microporosité et une teneur en humine élevée (Bogan et Trbovic, 2003).

L'extraction à la cyclodextrine n'a pas permis de mettre en évidence des différences nettes entre les modalités de terres (Annexe V-61) excepté pour les terres TH E et TCh D. Pourtant, cette méthode s'était révélée efficace lors des précédentes expériences. Cela peut s'expliquer par la concentration plus faible de cyclodextrine utilisée par erreur (4.2) et l'appareil d'agitation employé moins efficace. Cependant, les résultats obtenus indiquent que la disponibilité des HAP est globalement supérieure dans la terre TNM et ses dérivées que dans la terre TH et ses dérivées. Ce résultat conforte le lien entre efficacité du permanganate et disponibilité des HAP.

Enfin, en tenant compte des résultats obtenus précédemment avec les cinq autres types de terre (Figure V-6), il semble que le traitement par le permanganate dégrade un peu plus la fraction de HAP légère (2 à 3 cycles) et lourde (5 à 6 cycles). Cependant, les différences sont souvent limites par rapport à la précision moyenne sur l'estimation des taux d'abattement. La littérature a bien montré que la structure des HAP (nombre de cycle) avait une influence sur leur vitesse de dégradation par des oxydants (Brown *et al.*, 2003 ; Forsey *et al.*, 2010), cependant elle influence également leur disponibilité en favorisant plus ou moins leur adsorption (affinité pour la matière organique) et leur séquestration (encombrement stérique et solubilité) (Bogan et Trbovic, 2003 ; Rivas, 2006 ; Chen *et al.*, 2009). Par conséquent, en fonction de la terre traitée, les différentes fractions de HAP peuvent être plus ou moins dégradées.

4.3.2 Résultats avec le persulfate

Le persulfate non activé a été globalement moins efficace que le permanganate (30 à 40% d'abattement dans le cas du sable contaminé SNM et des terres partiellement décarbonatées). Comme pour le permanganate, en tenant compte des précédents résultats avec les cinq types de terre, nous constatons qu'il y a souvent une dégradation un peu plus marquée des HAP légers et lourds. Autrement, nous avons considéré que les 80% d'abattement obtenu avec le sable contaminé SH n'était pas significatif en raison du résultat de l'expérience témoin (Figure V-10).

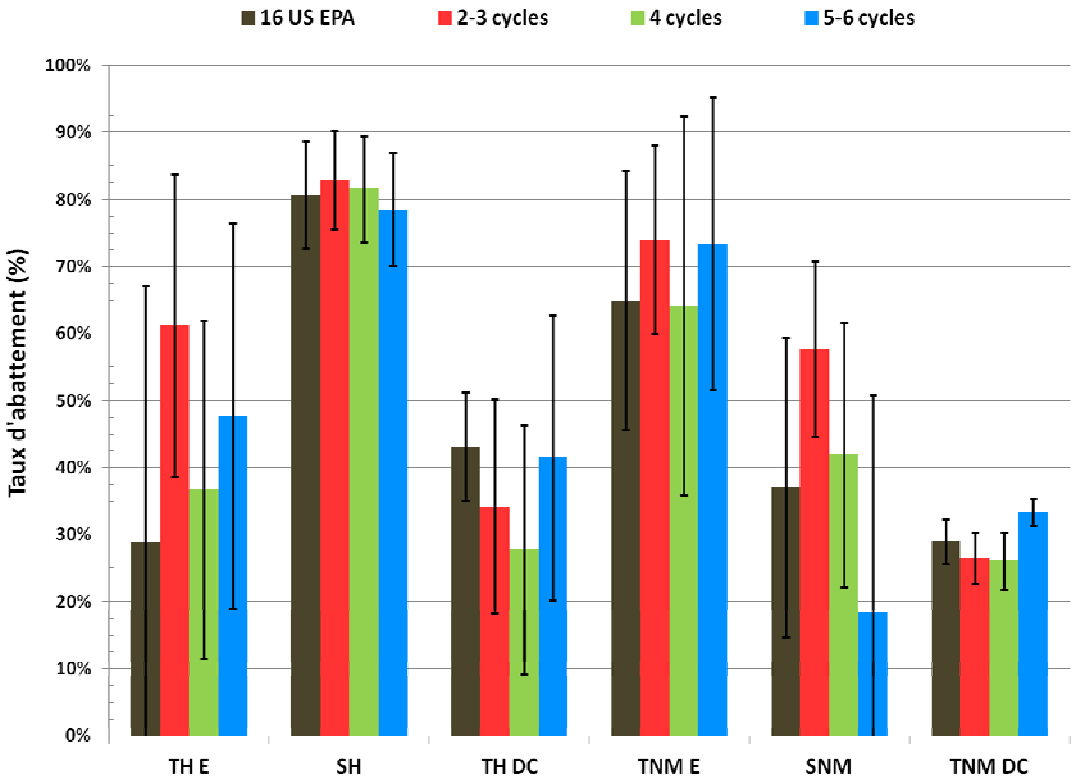


Figure V-12 : Taux d'abattement obtenu avec le persulfate (comparaison facteurs limitants)

Comparé aux précédentes expériences avec les terres TH et TNM (20 à 30% d'abattement, Annexe V-44), les résultats avec les terres partiellement décarbonatées sont sensiblement meilleurs mais limités. Par conséquent **la teneur en carbonate a probablement une influence sur l'efficacité de l'oxydation par le persulfate mais ce n'est pas le principal facteur limitant.**

L'imprécision sur les taux d'abattement rend difficile les comparaisons entre les modalités, cependant le persulfate est plus efficace avec le sable contaminé SNM (40% d'abattement en moyenne). Malgré tout, cela reste faible par rapport au 98% d'abattement obtenu avec le permanganate. La chute du pH (entre 1 et 2, Annexe V-64) est la principale raison qui permet d'expliquer cela (Block *et al.*, 2004 ; Liang *et al.*, 2007). D'ailleurs, nous avons obtenu précédemment des résultats similaires (15% d'abattement) avec la terre agricole dont le pH avait chuté à 1 contrairement aux autres types de terre.

Enfin, nous avons constaté que le persulfate avait un effet détergent car il augmentait considérablement la quantité de composés organiques extraits (Annexe V-62, Annexe V-63), cependant la faible précision de ces mesures ne permet pas d'établir une relation précise.

L'effet détergent peut être un avantage comme un inconvénient pour le traitement des terres contaminées aux HAP. En effet, il favorise la désorption et la déséquestration des HAP mais il augmente également la compétition avec les composés organiques qu'il solubilise. Dans notre cas, il semble plutôt être le facteur limitant majeur puis le taux d'abattement est limité (30 à 40%) même avec les matrices dopées (SNM, TCh D, TNM D et TH D).

4.3.3 Résultats avec le persulfate activé

L'activation du persulfate et l'ajout progressif des réactifs ont amélioré considérablement son efficacité (jusqu'à 95% d'abattement, Figure V-13). En comparaison, le persulfate non activé n'a pas dépassé 40% d'abattement (Annexe V-44 et Figure V-12) tandis que le persulfate activé ajouté en une fois conduisait au maximum à 30% d'abattement (Annexe V-45 et Annexe V-59). Cela démontre bien la grande réactivité des radicaux sulfate et hydroxyle générés comparés à l'ion persulfate, à condition d'introduire progressivement les réactifs afin d'en augmenter la persistance et de limiter l'autoconsommation des radicaux (Block *et al.*, 2004 ; Huling et Pivetz, 2006 ; Liang *et al.*, 2008a).

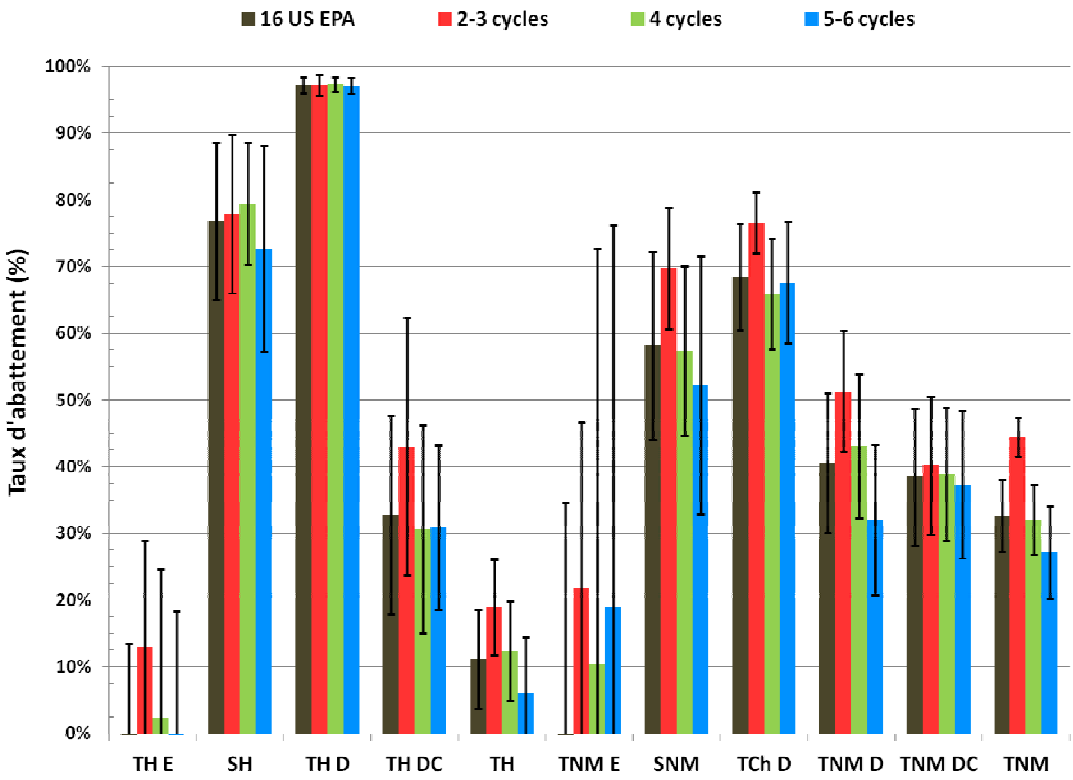


Figure V-13 : Taux d'abattement obtenu avec le persulfate activé ajouté en 20 fois (comparaison facteurs limitants)

La comparaison des résultats obtenus avec les terres dopées (SNM, TCh D et TNM D) et avec celles anciennement contaminées (TNM DC et TNM) met de nouveau en évidence l'impact négatif majeur de l'âge de la pollution et donc de la disponibilité des HAP sur les performances du persulfate activé (25 à 70% d'abattement). De même, le taux d'abattement varie de 10 à 95% entre les terres non dopées (TH et TH DC) et la terre dopée (TH D). Comparé au permanganate et au persulfate non activé, la faible disponibilité des HAP a un impact beaucoup plus négatif sur les performances du persulfate activé, surtout s'il est introduit en une fois.

La nature ou la quantité de carbone organique a eu aussi une influence sur les performances du persulfate activé. En effet, le taux d'abattement avec la terre TCh D (70%) est nettement supérieur à celui avec la terre TNM D (40%) qui porte la même contamination récente. Or, une de leurs différences majeures est leur composition en composés organiques.

Enfin, la comparaison des résultats entre la terre TH DC et TH semble indiquer que la teneur en carbonate a aussi une influence sur l'efficacité du persulfate activé cependant elle est faible comparée à celle de la disponibilité des HAP. Ainsi, la décarbonatation partielle de la terre permet d'avoir un meilleur taux d'abattement (30% au lieu de 10%). Ce résultat est en accord avec le rôle connu des carbonates sur le piégeage des radicaux (Huling et Pivetz, 2006 ; Liang *et al.*, 2006). Néanmoins, cela pourrait être dû indirectement à la baisse modérée du pH ($\approx$ 5, Annexe V-65). Cette amélioration est peu marquée entre les terres TNM et TNM DC. Cela parait logique puisque la teneur initiale en carbonate de la TNM est 10 fois plus faible que celle de la terre TH (Chapitre II : 2.2.1.3).

Au regard des barres d'erreur, nous ne pouvons pas affirmer que la dégradation des HAP dépende du nombre de cycles. Cependant, le persulfate activé semble avoir dégradé un peu plus les HAP à 2 ou 3 cycles. D'après la littérature (Bogan et Trbovic, 2003 ; Jonsson *et al.*, 2006 ; Rivas, 2006 ; Forsey *et al.*, 2010), les HAP légers sont plus stables, plus séquestrés donc plus difficiles à oxyder. Par contre leur affinité pour la matière organique est plus faible et ils sont plus solubles dans l'eau. Par conséquent, s'ils sont davantage dégradés, c'est qu'ils sont relativement peu séquestrés.

4.3.4 Résultats avec le réactif de Fenton

Comme le persulfate activé et pour les raisons évoquées précédemment (4.3.3), l'ajout progressif des réactifs améliore l'efficacité du réactif de Fenton : nous atteignons jusqu'à 60% d'abattement avec la terre TH (Figure V-14) alors qu'on ne dépassait guère 10% lors des précédentes expériences avec la terre TNM, TH, TCh D, TNM D et TH D (Annexe V-46) et que l'on atteignait au mieux 30% avec le sable contaminé SNM (Annexe V-60).

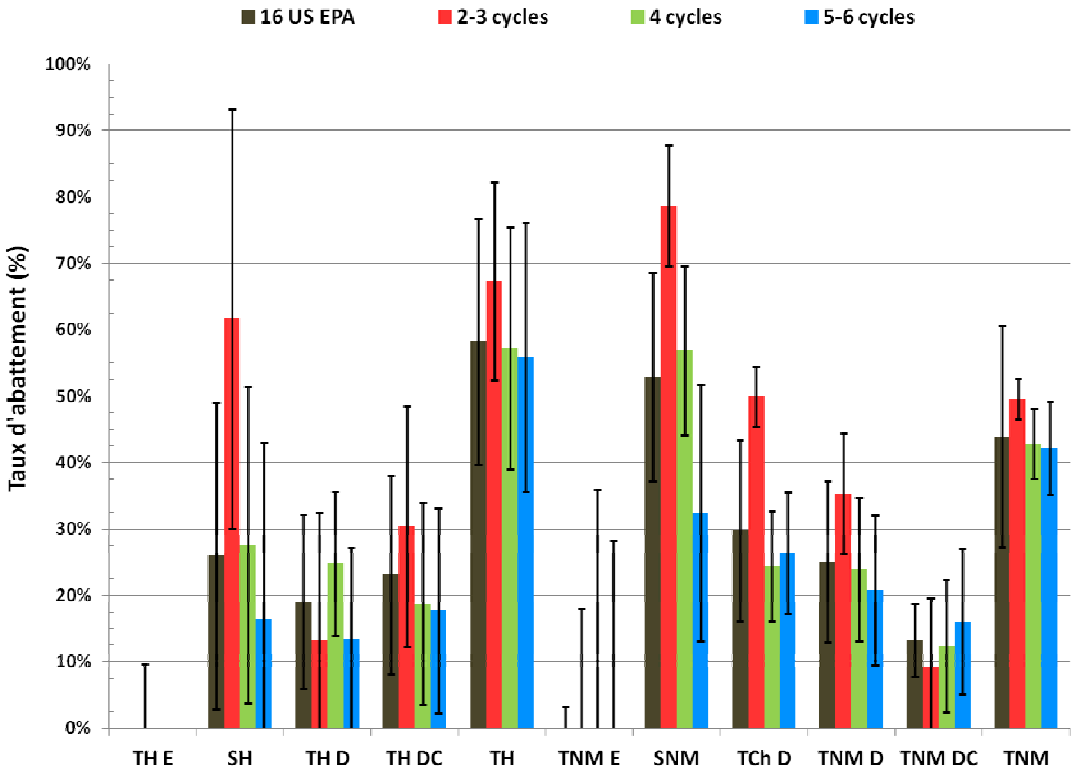


Figure V-14 : Taux d'abattement obtenu avec le réactif de Fenton ajouté en 20 fois (comparaison facteurs limitants)

Ensuite, nous observons que le réactif de Fenton n'est pas forcément plus efficace avec les matrices dopées (SNM, TCh D et TNMD) qu'avec la terre non dopée TNM (Figure V-14). Par conséquent, contrairement au persulfate, la faible disponibilité des HAP n'est pas le seul facteur limitant majeur. Entre les trois terres dopées, le taux d'abattement est maximum avec le sable contaminé SNM, intermédiaire avec la terre agricole TCh et minimum avec la terre de cokerie TNM D. Or, cette évolution est opposée à celle de la teneur en carbone organique qui est maximum dans la terre TNM D (corrélation négative). Cela signifie très probablement que la teneur en carbone organique est l'autre facteur limitant majeur du réactif de Fenton.

Dans le cas de la terre TH, le réactif de Fenton est moins efficace avec les 2 matrices dopées (SH et TH D) (Figure V-14). Cela s'explique par le fait que le dopage améliore la disponibilité des HAP mais également celle des autres composés organiques, qui est très défavorable. Finalement, **une forte teneur en composé organique est un facteur limitant majeur du réactif de Fenton** soit en raison de la forte sorption des HAP, soit en raison de la compétition entre HAP et composés organiques (Flotron *et al.*, 2005b ; Rivas, 2006 ; Ferrarese *et al.*, 2008).

Par ailleurs, la décarbonatation des terres de cokerie a eu un impact négatif sur l'efficacité du réactif de Fenton (20 % d'abattement au lieu de 60 pour la terre TH et 15 % d'abattement au lieu de 45 pour la terre TNM, Figure V-14). Cela signifie que la diminution de la teneur en carbonate, *a priori* favorable au réactif de Fenton, entraîne indirectement un phénomène plus défavorable pour l'oxydation chimique. Deux processus, accompagnant la baisse du pH ($\approx$ 5) liée à l'ajout d'acide chlorhydrique, pourraient expliquer cela : l'augmentation de la disponibilité des composés organiques par déstructuration de la terre et la solubilisation d'une partie des métaux endogènes défavorisant l'efficacité du réactif de Fenton. Aucune étude n'a été effectué sur le sujet car en pratique il n'est pas intéressant économiquement d'acidifier un sol très carbonaté pour améliorer l'efficacité de l'oxydation chimique.

Enfin, d'après la Figure V-14, nous pouvons affirmer, malgré les barres d'erreur importantes, que le réactif de Fenton dégrade davantage la fraction légère des HAP à 2 ou 3 cycles. Cela signifie qu'ils sont peu séquestrés dans les terres de cokerie TNM et TH. En effet, bien qu'ils soient plus stables que les HAP lourds, ils sont moins fortement sorbés et donc beaucoup plus disponibles. D'ailleurs, la dégradation préférentielle des HAP légers est encore plus marquée avec les matrices dopées où les HAP sont très peu séquestrés.

4.4 Conclusion

Cette dernière série d'expériences a permis de mettre en évidence pour chaque oxydant les principaux facteurs limitants et d'en estimer le poids. L'objectif était de savoir sur quels paramètres agir en particulier pour améliorer l'efficacité de l'oxydation chimique. Parmi les facteurs limitants étudiés, il y avait la faible disponibilité des HAP, la teneur en carbonate élevée, la teneur élevée en carbone organique, le pH et la séquence d'injection et nous avons étudié également l'influence du nombre de cycles.

Les principaux résultats sont résumés dans le tableau suivant (Tableau V-3).

Tableau V-3 : Comparaison des principaux facteurs limitants de l'oxydation en fonction des oxydants

Oxydant	Faible disponibilité des HAP	Teneur élevée en carbone organique	Teneur élevée en carbonate	pH	Ajout en une fois	Fraction davantage dégradé
Permanganate	−	−	0	0	0	2-3 cycles 5-6 cycles
Persulfate	−	−−	−	−−	0	2-3 cycles 5-6 cycles
Persulfate activé	−−	−	−	?	−−	2-3 cycles
Réactif de Fenton	−−	−−	−	?	−−	2-3 cycles

0 : pas d'influence

− : défavorable

−− : très défavorable

D'après ce tableau, si nous nous intéressons strictement à l'oxydation, **le permanganate est l'oxydant le plus efficace** pour le traitement des terres de cokerie portant une contamination ancienne aux HAP, une teneur élevée en composés organiques, principalement d'origine anthropique, et éventuellement en carbonate de calcium. Les taux d'abattement sont d'environ 50% avec les terres TNM et TH pour une quantité de permanganate comprise entre 3,2 et 8 fois la DSO en fonction de leur teneur initiale en HAP (TNM : 1 000 à 1 500 mg kg^{-1}, TH : 2 000 à 2 500 mg kg^{-1}), 65% avec les terres dopées TNM D et TH D, 80% avec la terre agricole contaminée TCh D et atteignent même quasiment 100% avec le sable contaminé SNM.

Cependant, nous avons travaillé dans des conditions réactionnelles extrêmement favorables comparées à celles du terrain (terre broyée à 500 µm en suspension dans un réacteur fermé agité). Le broyage a d'ailleurs pu augmenter la disponibilité des HAP en les déséquestrant en partie. Il serait donc intéressant que de prochains travaux se focalisent sur le traitement des terres, à granulométrie croissante, en système ouvert, de l'échelle du laboratoire (colonne) à l'échelle pilote (lysimètre) en passant éventuellement par une échelle intermédiaire (mini-lysimètre) (Michel, 2009).

Les autres oxydants, contrairement au permanganate, ont toujours au moins un facteur limitant qui est très défavorable au traitement des HAP (Tableau V-3). Pour le persulfate (taux d'abattement < 40%), la teneur élevée en composés organiques dans le cas des terres de cokeries est un facteur limitant majeur, renforcé par l'effet détergent du persulfate et c'est la chute de pH dans le cas de la terre agricole et du sable contaminés. Pour le persulfate activé, les deux facteurs limitants majeurs sont la faible disponibilité des HAP et le mode d'ajout. C'est pourquoi, nous pouvons obtenir des taux d'abattement très élevés (jusqu'à 95%) si nous améliorons la disponibilité des HAP et le mode d'ajout des réactifs. Par contre, le réactif de Fenton est principalement limité à la fois par la faible disponibilité des HAP et la forte teneur en composés organiques. Or, lors du dopage des terres, nous rendons plus accessible à la fois les HAP (favorable) et les composés organiques (défavorable). Cela explique que le dopage augmente faiblement l'efficacité du réactif de Fenton avec la terre TNM, voire diminue ses performances avec la terre TH qui est plus riche en carbone organique (Tableau II-2).

En conclusion, dans le cadre du traitement de terres de cokerie portant une contamination ancienne et qui présentent une teneur élevée en carbonate et en carbone organique (en majorité d'origine anthropique), seul le permanganate et le persulfate activé permettent d'atteindre des taux d'abattement très élevés (> 95%). Cependant, contrairement au permanganate, le persulfate activé nécessite d'être introduit progressivement et d'appliquer une technique qui améliore la disponibilité des HAP avant le traitement.

5 Conclusion sur la limitation du traitement de sols pollués aux HAP par oxydation chimique *in situ*

L'ensemble des expériences a permis de mettre en évidence plusieurs facteurs limitants dont l'influence était plus ou moins défavorable en fonction de l'oxydant, du mode d'injection et des conditions opératoires (dispositif utilisé). Il a été en particulier corroboré le lien entre l'âge de la pollution, la disponibilité des HAP et l'efficacité de l'oxydation chimique.

Le Tableau V-3 fait la synthèse des résultats obtenus lors de ces trois séries d'expériences qui avait eu d'abord pour objectif de mettre en évidence les principaux facteurs limitants puis qui ont visés à comparer leur impact sur l'efficacité des différents oxydants. Il est apparu que certains facteurs, en fonction de l'oxydant, avaient un effet négatif prépondérant, responsable des taux d'abattement limités (< 50%).

Seul le permanganate de potassium n'a pas été trop défavorisé par un des facteurs limitants identifiés (Tableau V-3). Toutefois, la faible disponibilité des HAP et une forte teneur en carbone organique diminuent significativement l'efficacité du permanganate. C'est ce qui explique les taux variables d'abattement (40 à 98%) obtenus avec les différentes matrices étudiées, très contrastées (4.2.1).

Autrement, le persulfate activé par H_2O_2 est le seul autre oxydant avec le permanganate à avoir dépassé le seuil de 50% de HAP dégradés (jusqu'à 95%). Cependant, cela a nécessité d'employer une technique qui améliore la disponibilité des HAP avant le traitement. De plus, les réactifs ont du être injectés progressivement et en alternance afin d'optimiser la persistance et l'efficacité du persulfate activé. Par ailleurs, la mise en contact de la terre, de l'oxydant et du catalyseur est primordiale puisque lors des premières expériences en colonne, le persulfate activé avait été peu efficace (moins de 25% d'abattement) avec la terre « dopée » TCh malgré la bonne disponibilité des HAP et l'ajout progressif et alterné des réactifs. Il semble que le mélange mécanique de ces trois substances soit nécessaire pour leur assurer un contact satisfaisant. Par conséquent, l'injection par malaxage est recommandée avec le persulfate activé pour le traitement de l'horizon supérieur de vastes surfaces contaminées. De plus, ce système d'injection permet d'éviter l'engorgement du sol et la formation d'une lame d'eau en surface qui sont très défavorables et qui étaient rencontrés à l'échelle du laboratoire et du lysimètre de terrain.

Finalement, dans le cadre du traitement de friches industrielles portant une contamination aux HAP ancienne et qui présentent une teneur élevée en carbone organique (en majorité d'origine anthropique) et éventuellement en carbonate de calcium, le permanganate est l'oxydant le plus approprié. Cependant, cet oxydant n'a pas été sélectionné dans le cadre du projet OXYSOL car il produit des particules de dioxyde de manganèse qui nuisent à la qualité des sols traités. En effet, les performances de la filière OXYSOL doivent être jugées globalement après refonctionnalisation des sols traités et couplage avec la biodégradation. Ce travail a été effectué avec le réactif de Fenton et le persulfate activé par du peroxyde d'hydrogène dans le cadre de la thèse de F. Laurent dont l'objectif final est de créer les conditions pour l'installation durable d'une végétation à but paysager ou énergétique. Par la suite, il serait intéressant de confirmer ou non l'incompatibilité du permanganate avec la refonctionnalisation des sols traités.

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de ce travail étaient (i) d'étudier et optimiser le traitement de sols pollués aux HAP par oxydation chimique *in situ* en prenant pour objet d'étude la terre de l'ancienne cokerie de Neuves-Maisons – choisie dans le cadre du projet OXYSOL - et (ii) de mettre en évidence les principaux paramètres gouvernant l'efficacité du traitement par oxydation et comparer leur importance.

L'oxydation a été étudiée en systèmes fermés puis ouverts à différentes échelles. La première étape a consisté à étudier et optimiser l'oxydation chimique en réacteurs fermés en travaillant avec des suspensions de terre polluée dans des conditions réactionnelles favorables. Il s'agissait de comparer l'efficacité des oxydants, de quantifier la dose requise, la durée du traitement et d'améliorer leur performance par ajout éventuel de catalyseurs ou d'adjuvants. À doses équivalentes, le permanganate s'est révélé plus efficace que le réactif de Fenton et le persulfate activé par H_2O_2, eux-mêmes meilleurs que le persulfate non activé, en particulier quand ils étaient introduits progressivement. Le percarbonate a donné les moins bons résultats. Dans tous les cas, les taux d'abattement des 16 HAP sont restés limités, inférieurs à 35% à doses modérées d'oxydant, quelles que soient les conditions opératoires, tandis que la demande en oxydant était relativement élevée (> 10 fois la DSO). Cela nous a suggéré cette limite était due à la faible disponibilité des HAP dans les terres de cokerie et leur forte teneur en carbone organique. Les résultats ont aussi montré que la teneur élevée en carbonate de la terre et les variations de pH accompagnant l'utilisation de certains oxydants (comme le percarbonate ou le persulfate) pouvaient être défavorables.

La deuxième étape visait à étudier l'oxydation en système ouvert afin de se rapprocher progressivement des conditions réelles du traitement à l'échelle du terrain, en mettant en jeu un milieu poreux hétérogène, en conditions non saturées, sans possibilité de mélange efficace des différentes phases, d'abord à l'échelle du laboratoire puis à celle du lysimètre de terrain. Pour optimiser la mise en contact des réactifs et de la terre polluée, nous avons travaillé en particulier sur les modes et séquences d'injection ainsi que sur les débits et les concentrations des solutions injectées. Malgré les conditions *a priori* moins favorables, nous avons obtenu des résultats comparables à ceux des systèmes fermés.

Ils ont montré **l'existence d'une fraction de HAP facilement dégradables (≈ 20%), une autre plus difficilement attaquée (20 à 30% au maximum en fonction des conditions) et une dernière pas suffisamment disponible (≈ 50%).** Ces résultats démontrent **l'influence de la disponibilité des HAP sur les performances de l'oxydation :** les processus de désorption/déséquestration des HAP sont lents et constituent l'étape limitante du traitement par oxydation. Ceci explique les meilleurs résultats obtenus en général avec les oxydants persistants et la nécessité d'introduire progressivement les réactifs peu persistants.

L'oxydation en lysimètre a été effectuée avec le réactif de Fenton et le persulfate activé, choisis en concertation avec les partenaires du projet OXYSOL. Le changement d'échelle n'a pas modifié les résultats, nous avons montré que les premières couches de terre voyaient leur taux de HAP diminuer dans les mêmes proportions que lors des expériences en colonne de laboratoire. Le mode d'ajout des réactifs, injection des oxydants par arrosage en surface, a quand même permis d'abattre les HAP en profondeur, dans une moindre mesure toutefois qu'en surface.

La dernière étape du travail visait à comparer les paramètres responsables des limites de l'oxydation chimique (faible disponibilité des HAP, teneur élevée en carbone organique, en carbonate, *etc*.) en fonction de l'oxydant. On a étudié parallèlement l'influence du pH, de la structure des HAP, du mode d'injection et plus généralement des conditions opératoires. Les résultats ont permis de **corroborer la relation entre l'âge de la pollution, la disponibilité des HAP et les performances de l'oxydation chimique**. Concernant les autres paramètres, leur influence dépend de l'oxydant considéré. Le permanganate est peu sensible aux conditions opératoires, il permet d'atteindre des abattements élevés. Cet oxydant n'avait pas été sélectionné dans le cadre du projet OXYSOL car il produit des particules de dioxyde de manganèse qui nuisent à la qualité des sols traités. Le persulfate activé ou non est peu sensible aux conditions, hormis à la diminution possible de pH. Le réactif de Fenton quant à lui, est le plus délicat. D'une manière générale, pour les oxydants réagissant selon des mécanismes radicalaires, les doses ne doivent pas être trop élevées (sinon les radicaux subissent des réactions de terminaison) et les réactifs doivent être ajoutés progressivement. Par ailleurs, la teneur en carbonate est aussi défavorable dans ce cas. Nos résultats ont aussi montré que les HAP n'étaient pas tous dégradés de la même façon, la fraction la plus légère (2-3 cycles) et la plus lourde (5-6 cycles) sont plus dégradés que la fraction intermédiaire, qui s'est montré la plus résistante.

Le travail effectué ici a contribué à apporter des connaissances sur le traitement par oxydation des sols contaminés aux HAP, tant au plan méthodologique qu'à celui des résultats. Au plan méthodologique, les recherches effectuées montrent **la pertinence de travailler directement avec la terre prélevée sur le site**. En effet, les résultats de traitement de terre artificiellement contaminée, qui constitue la plus grande partie des travaux publiés, sont souvent éloignés de ceux obtenus avec une terre portant une contamination ancienne. Toutefois, l'étude de l'efficacité de l'oxydation chimique avec une terre réelle est difficile en raison de la complexité de la terre, son hétérogénéité ainsi que la variabilité et la multiplicité des facteurs qui peuvent avoir une influence sur le traitement. La démarche suivie dans le dernier chapitre pour mettre en évidence les principaux facteurs influents et comparer leur impact est assez originale. Une seule étude, à notre connaissance, avait été menée avec différents types de terres sur l'influence de la porosité, la surface spécifique, la quantité et nature de la matière organique ainsi que la séquestration des HAP sur l'efficacité de l'oxydation chimique - il s'agissait toutefois de terres dopées au laboratoire puis « vieillies »- (Bogan et Trbovic, 2003).

Au plan des résultats, nos résultats ont permis d'expliquer et hiérarchiser les effets des paramètres opératoires sur l'efficacité de l'oxydation et de donner ainsi des lignes directrices sur le choix de l'oxydant et sa mise en œuvre.

On retiendra toutefois que nos résultats présentés ici concernent uniquement les résultats de traitement des HAP par oxydation et nous ne devons en aucun cas en tirer des conclusions sur la filière OXYSOL dans sa globalité. Suite à ce travail, l'impact de l'oxydation sur les fonctions du sol et la refonctionnalisation ont été étudiés par les autres partenaires, en particulier dans le cadre du doctorat de F. Laurent. Le bilan global de la filière OXYSOL sera établi lorsque la totalité des résultats aura été obtenue.

Ce travail offre de multiples perspectives pour approfondir l'état des connaissances sur l'oxydation chimique des HAP dans les sols pollués. Nous proposons les pistes suivantes :

Poursuivre l'investigation sur l'impact des différents facteurs limitants

Nos résultats mériteraient d'être encore affinés et d'introduire de nouveaux facteurs (porosité, nature du carbone organique, surface spécifique, *etc.*) qui permettraient de mieux expliquer la variabilité de l'efficacité de l'oxydation chimique en fonction des caractéristiques de la terre et du traitement. Il faudrait pour cela trouver d'autres échantillons de sols de cokerie avec des propriétés physico-chimiques contrastées.

Approfondir l'étude de l'influence de la disponibilité des HAP

La méthode d'extraction à la cyclodextrine utilisée a permis d'évaluer la fraction de HAP les plus disponibles et de la relier à l'âge de la pollution et à l'efficacité de l'oxydation chimique. Cependant, il serait intéressant de mettre au point de nouvelles méthodes d'extraction ou d'autres techniques qui permettent d'estimer la fraction moyennement disponible, peu disponible et encapsulée afin d'établir une relation plus précise entre l'âge de la pollution, la teneur en composés organiques, leur nature, la structure des HAP et enfin l'efficacité des différents oxydants selon leur persistance.

Focaliser des recherches sur le traitement par le permanganate en système ouvert

Dans le cadre du projet OXYSOL, le permanganate n'avait pas été sélectionné, mais il donne des résultats prometteurs. Il serait intéressant d'étudier plus en détails son efficacité en système ouvert de l'échelle du laboratoire à l'échelle du lysimètre. En parallèle, l'étude de l'impact du traitement sur les fonctions du sol traité (expérience en lysimètre) permettrait de confirmer ou non son incompatibilité avec sa refonctionnalisation et sa revégétalisation.

Appliquer notre méthodologie dans le cas d'autres polluants persistants

Notre approche pourrait être étendue à de nombreux autres polluants persistants comme par exemple les PCB qui sont plus difficiles à traiter que les HAP dans les terres portant une pollution ancienne. On pourrait aussi envisager de l'appliquer à d'autres polluants émergents comme ceux qui apparaissent dans de nouvelles situations de pollutions, comme des sols contaminés suite au traitement des déchets électroniques (e wastes) ou des pesticides persistants comme la chlordécone.

Combiner l'oxydation à d'autres traitements dans le cadre de filières

La filière OXYSOL est un exemple de combinaison de traitement chimique et biologique, et le bilan final expliquera dans quelle mesure la combinaison des deux types de traitement est avantageuse par rapport à une opération de traitement unique. On pourrait chercher à concevoir d'autres filières de traitement innovantes pour les grandes surfaces contaminées par des polluants organiques persistants.

Références bibliographiques

A

ADEME, 2009. Taux d'utilisation et couts des différentes techniques et filières de traitement des sols et eaux souterraines pollués en France, Synthèse des données 2006, Département Sites et Sols Pollués, Direction Déchets et sols, ADEME Angers.

Al, T.A., Banks, V., Loomer, D., Parker, B.L., Ulrich Mayer, K., 2006. Metal mobility during in situ chemical oxidation of TCE by KMnO4. Journal of Contaminant Hydrology 88, 137-152.

Alderman, N.S., N'Guessan, A.L., Nyman, M.C., 2007. Effective treatment of PAH contaminated Superfund site soil with the peroxy-acid process. Journal of Hazardous Materials, Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes 146, 652-660.

Andreottola, G., Bonomo, L., de Gioannis, G., Ferrarese, E., Muntoni, A., Polettini, A., Pomi, R., Saponaro, S., 2009. Lab-scale feasibility tests for sediment treatment using different physico-chemical techniques. Journal of Soils and Sediments 10, 142-150.

Appert-Collin, J.C., 1999. Contribution à l'analyse des risques liés au transport d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les milieux poreux naturels : du système modèle à l'échantillon de sol pollué. Thèse INPL, Nancy.

Arienzo, M., 2000. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene in water and soil slurry utilizing a calcium peroxide compound. Chemosphere 40, 331-337.

Atagana, H.I., 2003. Bioremediation of creosote-contaminated soil: a pilot-scale landfarming evaluation. World Journal of Microbiology and Biotechnology 19, 571-581.

Atagana, H.I., Haynes, R.J., Wallis, F.M., 2003. The use of surfactants as possible enhancers in bioremediation of creosote contaminated soil. Water, Air, & Soil Pollution 142, 137-149.

B

Baldrian, P., Cajthaml, T., Merhautová, V., Gabriel, J., Nerud, F., Stopka, P., Hrubý, M., Benes, M.J., 2005. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide catalyzed by heterogeneous polymeric metal chelates. Applied Catalysis B: Environmental 59, 267-274.

Bardi, L., Ricci, R., Marzona, M., 2003. In situ bioremediation of a hydrocarbon polluted site with cyclodextrin as a coadjuvant to increase bioavailability. Water, Air, & Soil Pollution: Focus 3, 15-23.

Barnier, C., 2009. Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques. Thèse INPL, Nancy.

Beltran, F.J., Ovejero, G., Rivas, J., 1996a. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3. UV radiation combined with hydrogen peroxide. Industrial & Engineering Chemistry Research 35, 883-890.

Beltran, F.J., Ovejero, G., Rivas, J., 1996b. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 4. Ozone combined with hydrogen peroxide. Industrial & Engineering Chemistry Research 35, 891-898.

Benhabib, K., 2005. Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de groudron de houille. Thèse INPL, Nancy.

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 and Technology 40, 6038-6043.

Bernal-Martínez, A., Carrère, H., Patureau, D., Delgenès, J.P., 2005. Combining anaerobic digestion and ozonation to remove PAH from urban sludge. Process Biochemistry 40, 3244-3250.

Berselli, S., Emilio Benitez, Stefano Fedi, Davide Zannoni, Alessandro Medici, Leonardo Marchetti, Fabio Fava,, 2006. Development and assessment of an innovative soil-washing process based on the use of cholic acid-derivatives as pollutant-mobilizing agents. Biotechnology and Bioengineering 93, 761-770.

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.

Birnstingl, J., Kelley, B., Koenigsberg, S., 2006. Field results with an alkaline in situ chemical oxidation process. Land Contamination & Reclamation 14, 539-539.

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.

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 100, 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., 2009. Relations Biodisponibilité - Génotoxicité - Ecotoxicité des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les sols de friches industrielles. Thèse Université Paul Verlaine, Metz.

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.

Bonnard, M., Eom, I.C., Morel, J.L., Vasseur, P., 2009. Genotoxic and reproductive effects of an industrially contaminated soil on the earthworm Eisenia fetida. Environmental and Molecular Mutagenesis 50, 60-67.

Bosma, T.N.P., Middeldorp, P.J.M., Schraa, G., Zehnder, A.J.B., 1997. Mass transfer limitation of biotransformation: Quantifying bioavailability. Environmental Science and Technology 31, 248-252.

Bradley, P.M., Michael A. Singletary, Francis H. Chapelle,, 2007. Chloroethene dechlorination in acidic groundwater: Implications for combining fenton's treatment with natural attenuation. Remediation Journal 18, 7-19.

BRGM, 1997. Gestion des sites (potentiellement) pollués - Test de la méthode nationale d'évaluation simplifiée des risques - Rapport de synthèse - Rapport R 38980, 329 p.

Brignon, J.-M., 2006. HAP. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. INERIS.

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, February 24-27, 2003, San Antonio, Texas.

C

Cadorette, R., Walker, D., Nesbitt, L., 2005. Application of in-situ oxidations (ISCO) at a site with multiple diverse hydrogeologic settings. Contaminated Soils, Sediments and Water, 135-152.

Calvet, R., 2003a. Le Sol. Propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, France Agricole ed. Dunod.

Calvet, R., 2003b. Le Sol. Propriétés et fonctions. Tome 2 : Phénomènes physiques et chimiques. Applications agronomiques et environnementales, France Agricole ed. Dunod.

Cassidy, D.P., Irvine, R.L., 1999. Use of calcium peroxide to provide oxygen for contaminant biodegradation in a saturated soil. Journal of Hazardous Materials 69, 25-39.

Cébron, A., Beguiristain, T., Faure, P., Norini, M.P., Masfaraud, 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., Cortet, J., Criquet, S., Biaz, A., Calvert, V., Caupert, C., Pernin, C., Leyval, C., 2011a. Biological functioning of PAH-polluted and thermal desorption-treated soils assessed by fauna and microbial bioindicators. Research in Microbiology 162, 896-907.

Cébron, A., Louvel, B., Faure, P., France-Lanord, C., Chen, Y., Murrell, J.C., Leyval, C., 2011b. Root exudates modify bacterial diversity of phenanthrene degraders in PAH-polluted soil but not phenanthrene degradation rates. Environmental Microbiology 13, 722-736.

Cerniglia, C.E., 1984. Microbial Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Advances in Applied Microbiology 30, 31-71.

Cerniglia, C.E., 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Biodegradation 3, 351-368.

Cerniglia, C.E., 1997. Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: Past, present and future applications in bioremediation. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 19, 324-333.

Chen, G., Hoag, G.E., Chedda, P., Nadim, F., Woody, B.A., Dobbs, G.M., 2001. The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. Journal of Hazardous Materials 87, 171-186.

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.

Cho, H.J., R. Joseph Fiacco Jr., Matthew H. Daly,, 2002. Soil vapor extraction and chemical oxidation to remediate chlorinated solvents in fractured crystalline bedrock: pilot study results and lessons learned. Remediation Journal 12, 35-50.

Chung, N., Alexander, M., 1998. Differences in sequestration and bioavailability of organic compounds aged in dissimilar soils. Environmental Science and Technology 32, 855-860.

Colin, F., 1999. Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et les solvants chlorés. Tec & Doc Lavoisier, Paris.

Corgié, S.C., Beguiristain, T., Leyval, C., 2004. Spatial distribution of bacterial communities and phenanthrene degradation in the rhizosphere of Lolium perenne L. Applied and Environmental Microbiology 70, 3552-3557.

Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., 2004. Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates. Environmental Science and Technology 38, 148-155.

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 and 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., Rigterink, H., Van Noort, P.C.M., Govers, H.A.J., 2000. Slowly and very slowly desorbing organic compounds in sediments exhibit Langmuir-type sorption. Environmental Toxicology and Chemistry 19, 1532-1539.

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.

Costes, J.M., Druelle, V., 1997. The polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: The former industrial sites remediation. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : La réhabilitation des anciens sites industriels 52, 425-440.

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.

D

Dadkhah, A.A., Akgerman, A., 2006. Hot water extraction with in situ wet oxidation: Kinetics of PAHs removal from soil. Journal of Hazardous Materials 137, 518-526.

Dahmani, M., Huang, K., Hoag, G., 2006. Sodium Persulfate Oxidation for the Remediation of Chlorinated Solvents (USEPA Superfund Innovative Technology Evaluation Program). Water, Air and Soil Pollution: Focus 6, 127-141.

Dai, Q., Stanley Reitsma,, 2004. Kinetic study of permanganate oxidation of tetrachloroethylene at a high pH under acidic conditions. Remediation Journal 14, 67-79.

Darmendrail, D., Baize, D., Barbier, J., Freyssinet, P., Mouvet, C., Salpéteur, I., Wavrer, P., 2000. Fond géochimique naturel : Etat des connaissances à l'échelle nationale. BRGM/RP-50158-FR. BRGM.

Dash, S., Patel, S., Mishra, B.K., 2009. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. Tetrahedron 65, 707-739.

De Souza e Silva, P.T., 2007. Etude des Procédés d'Oxydation Avancés pour le Traitement de Sols Pollués par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Thèse INPL, Nancy.

De Souza e Silva, P.T., da Silva, V.L., Neto, B.d.B., Simonnot, M.-O., 2009a. Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils. Journal of Hazardous Materials 168, 1269-1273.

De Souza e Silva, P.T., Silva, V.L.d., Neto, B.d.B., Simonnot, M.-O., 2009b. Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. Journal of Hazardous Materials 161, 967-973.

Dey, J.C., Paul Rosenwinkel, Kevin Wheeler,, 2002. In situ remediation of MTBE utilizing ozone. Remediation Journal 13, 77-85.

Doonaert, B., Pichard, A., 2003. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : Approche substance par

substance (facteur d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges. INERIS-DRC-03-47026-ETSC-BDo-N°03DR177.

Duchaufour, P., 1983. Pédologie. Tome I. Pédogenèse et Classification. Masson, Paris.

E

Eschenbach, A., Wienberg, R., Mahro, B., 1998. Fate and stability of nonextractable residues of [14C]PAH in contaminated soils under environmental stress conditions. Environmental Science and Technology 32, 2585-2590.

ESCTP, 1999. Technology status review: in situ oxidation. ThermoRetec Consulting Corporation, HydroGeoLogic, Inc. and Coleman Research Corporation – Energy & Environmental Group.

F

Fang, J., Barcelona, M.J., 2003. Coupled oxidation of aromatic hydrocarbons by horseradish peroxidase and hydrogen peroxide. Chemosphere 50, 105-109.

Ferguson, S.H., Woinarski, A.Z., Snape, I., Morris, C.E., Revill, A.T., 2004. A field trial of in situ chemical oxidation to remediate long-term diesel contaminated Antarctic soil. Cold Regions Science and Technology 40, 47-60.

Ferrarese, E., Andreottola, G., Oprea, I.A., 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. Journal of Hazardous Materials 152, 128-139.

Flotron, V., 2004. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Thèse INA P-G.

Flotron, V., Delteil, C., Bermond, A., Camel, V., 2005a. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sewage Sludges by Fenton's Reagent. Environmental Chemistry, 449-459.

Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., Camel, V., 2005b. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. Chemosphere 59, 1427-1437.

Forsey, S.P., 2004. In situ chemical oxidation of creosote/coal tar residuals: experimental and numerical investigation. Thesis University of Waterloo.

Forsey, S.P., Thomson, N.R., Barker, J.F., 2010. Oxidation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons by permanganate. Chemosphere 79, 628-636.

G

Goi, A., Kulik, N., Trapido, M., 2006. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil. Chemosphere 63, 1754-1763.

Gong, Z., Alef, K., Wilke, B.-M., Li, P., 2005. Dissolution and removal of PAHs from a contaminated soil using sunflower oil. Chemosphere 58, 291-298.

Grandel, S., Dahmke, A., 2005. Partial source treatment by in-situ technologies - a review of limits, advantages and challenges. Reactive Transport in Soil and Groundwater, 279-295.

Gryzenia, J., Cassidy, D., Hampton, D., 2009. Production and accumulation of surfactants during the chemical oxidation of PAH in soil. Chemosphere 77, 540-545.

Guerin, T.F., 1999. Bioremediation of phenols and polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote contaminated soil using ex-situ landtreatment. Journal of Hazardous Materials 65, 305-315.

Gujisaite, V., 2008. Transport réactif en milieux poreux non saturés. Thèse INPL, Nancy.

H

Hanna, K., 2004. Etude de faisabilité de l'utilisation de molécuges "cage" dans la dépollution des sols : Solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines. Thèse INSA Lyon.

Haselow, J.S., Siegrist, R.L., Crimi, M., Jarosch, T., 2003. Estimating the total oxidant demand for in situ chemical oxidation design. Remediation Journal 13, 5-16.

Hatzinger, P.B., Alexander, M., 1995. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. Environmental Science and Technology 29, 537-545.

Hawthorne, S.B., Poppendieck, D.G., Grabanski, C.B., Loehr, R.C., 2002. Comparing PAH availability from manufactured gas plant soils and sediments with chemical and biological tests. 1. PAH release during water desorption and supercritical carbon dioxide extraction. Environmental Science and Technology 36, 4795-4803.

Heiderscheidt, J.L., Siegrist, R.L., Illangasekare, T.H., 2008. Intermediate-scale 2D experimental investigation of in situ chemical oxidation using potassium permanganate for remediation of complex DNAPL source zones. Journal of Contaminant Hydrology 102, 3-16.

Hønning, J., Broholm, M.M., Bjerg, P.L., 2007a. Quantification of potassium permanganate consumption and PCE oxidation in subsurface materials. Journal of Contaminant Hydrology 90, 221-239.

Hønning, J., Broholm, M.M., Bjerg, P.L., 2007b. Role of Diffusion in Chemical Oxidation of PCE in a Dual Permeability System. Environmental Science and Technology 41, 8426-8432.

Huang, K.-C., Hoag, G.E., Chheda, P., Woody, B.A., Dobbs, G.M., 2001. Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: a kinetics study. Journal of Hazardous Materials 87, 155-169.

Huang, K.-C., Zhao, Z., Hoag, G.E., Dahmani, A., Block, P.A., 2005. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. Chemosphere 61, 551-560.

Huling, S.G., Arnold, R.G., Jones, P.K., Sierka, R.A., 2000. Predicting Fenton-driven degradation using contaminant analog. Journal of Environmental Engineering 126, 348-353.

Huling, S.G., Arnold, R.G., Sierka, R.A., Miller, M.R., 1998. Measurement of hydroxyl radical activity in a soil slurry using the spin trap α-(4-pyridyl-1-oxide)-N-tert-butylnitrone. Environmental Science and Technology 32, 3436-3441.

Huling, S.G., Arnold, R.G., Sierka, R.A., Miller, M.R., 2001. Influence of peat on Fenton oxidation. Water Research 35, 1687-1694.

Huling, S.G., Pivetz, B.E., 2006. In-Situ Chemical Oxidation – US EPA Engineering issue, EPA/600/R-06/072.

Husain, S., 2008. Effect of surfactants on pyrene degradation by Pseudomonas fluorescens 29L. World Journal of Microbiology and Biotechnology 24, 2411-2419.

Hwang, S., Cutright, T.J., 2002a. Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil. Chemosphere 47, 891-899.

Hwang, S., Cutright, T.J., 2002b. Impact of clay minerals and DOM on the competitive sorption/desorption of PAHs. Soil and Sediment Contamination 11, 269-291.

Hwang, S., Cutright, T.J., 2003. Statistical implications of pyrene and phenanthrene sorptive phenomena: Effects of sorbent and solute properties. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 44, 152-159.

Hwang, S., Ramirez, N., Cutright, T.J., Ju, L.K., 2003. The role of soil properties in pyrene sorption and desorption. Water, Air, and Soil Pollution 143, 65-80.

I

ITRC, 2005. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, 2nd ed. Interstate Technology & Regulatory Council, Washington, D.C.

J

Jacobs, J.A., Testa, S.M., 2003. Design considerations for in situ chemical oxidation using high pressure jetting technology. Soil Sediment and Water, March/April 2003, p. 51-60.

Johnsen, A., Karlson, U., 2007. Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation. Applied Microbiology and Biotechnology 76, 533-543.

Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, H., 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. Environmental Pollution 133, 71-84.

Johnson, D.L., Maguire, K.L., Anderson, D.R., McGrath, S.P., 2004. Enhanced dissipation of chrysene in planted soil: The impact of a rhizobial inoculum. Soil Biology and Biochemistry 36, 33-38.

Joner, E.J., Leyval, C., 2003. Phytoremediation of organic pollutants using mycorrhizal plants: A new aspect of rhizosphere interactions. Agronomie 23, 495-502.

Jones, K.C., Stratford, J.A., Waterhouse, K.S., Vogt, N.B., 1989. Organic contaminants in welsh soils: Polynuclear aromatic hydrocarbons. Environmental Science and Technology 23, 540-550.

Jones, K.D., Tiller, C.L., 1999. Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: A comparison of dissolved and clay bound humic. Environmental Science and Technology 33, 580-587.

Jonker, M.T.O., Hawthorne, S.B., Koelmans, A.A., 2005. Extremely slowly desorbing polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and soot-like materials: Evidence by supercritical fluid extraction. Environmental Science and Technology 39, 7889-7895.

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 (7 pp). Journal of Soils and Sediments 6, 208-214.

K

Kakarla, P.K., Thomas Andrews, Richard S. Greenberg, David S. Zervas,, 2002. Modified Fenton's processes for effective in-situ chemical oxidation - Laboratory and field evaluation. Remediation Journal 12, 23-36.

Kalf, D.F., Crommentuijn, G.H., Posthumus, R., Van de Plassche, E.J., 1995. Integrated Environmental Quality Objectives for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). National Institute of Public Health and the Environment, Report No. 670101 018.

Kang, N., Hua, I., 2005. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. Chemosphere 61, 909-922.

Kang, N., Hua, I., Rao, P.S.C., 2006. Enhanced Fenton's destruction of non-aqueous phase perchloroethylene in soil systems. Chemosphere 63, 1685-1698.

Kao, C.M., Chen, S.C., Wang, J.Y., Chen, Y.L., Lee, S.Z., 2003. Remediation of PCE-contaminated aquifer by an in situ two-layer biobarrier: laboratory batch and column studies. Water Research 37, 27-38.

Kao, C.M., Huang, K.D., Wang, J.Y., Chen, T.Y., Chien, H.Y., 2008. Application of potassium permanganate as an oxidant for in situ oxidation of trichloroethylene-contaminated groundwater: A laboratory and kinetics study. Journal of Hazardous Materials 153, 919-927.

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 and Technology 33, 776-781.

Kästner, M., Mahro, B., 1996. Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils affected by the organic matrix of compost. Applied Microbiology and Biotechnology 44, 668-675.

Kauffman, M., Traviglia, A., Vernon, J., LaChance, J., 2006. CVOC source identification through in situ chemical oxidation in fractured bedrock. Contaminated Soils, Sediments and Water, 277-285.

Keane, A., Peter C.K. Lau, Subhasis Ghoshal,, 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.

Kelsey, J.W., Alexander, M., 1997. Declining bioavailability and inappropriate estimation of risk of persistent compounds. Environmental Toxicology and Chemistry 16, 582-585.

Kelsey, J.W., Kottler, B.D., Alexander, M., 1997. Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals. Environmental Science and Technology 31, 214-217.

Ko, S.-O., Ji, S.-H., 2007. In situ push-pull tests for the determination of TCE degradation and permanganate consumption rates. Environmental Geology 53, 359-364.

Kögel-Knabner, I., Totsche, K.U., 1998. Influence of dissolved and colloidal phase humic substances on the transport of hydrophobic organic contaminants in soils. Physics and Chemistry of the Earth 23, 179-185.

Kottler, B.D., Alexander, M., 2001. Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil. Environmental Pollution 113, 293-298.

Kraus, J., Munir, I., McEldoon, J., Clark, D., Dordick, J., 1999. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons catalyzed by soybean peroxidase. Applied Biochemistry and Biotechnology 80, 221-230.

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.

L

Lecomte, P., 1998. Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines. Tec & doc - Lavoisier, Paris.

Lee, B.-D., Hosomi, M., 2001. A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene. Chemosphere 43, 1127-1132.

Lee, L.S., C. Rao, P.S., Okuda, I., 1992. Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water. Environmental Science and Technology 26, 2110-2115.

Lee, M., Kang, H., Do, W., 2005. Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. Water Research 39, 139-146.

Lee, M.L., Novotny, M.V., Bartle, K.D., 1981. Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds. Academic Press, New York.

Léglize, P., 2004. Etudes des interactions bactéries-phénanthrène-charbon actif en vue de l'élaboration d'une Barrière Perméable Réactive. Thèse INPL, Nancy.

Lemaire, J., Croze, V., Maier, J., Simonnot, M.-O., 2011. Is it possible to remediate a BTEX contaminated chalky aquifer by in situ chemical oxidation? Chemosphere 84, 1181-1187.

Leoz-Garziandia, E., 2001. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). INERIS - Direction des risques chroniques - Unité qualité de l'air, Convention 41/2000.

Leyval, C., Binet, P., 1998. Effect of polyaromatic hydrocarbons in soil on arbuscular mycorrhizal plants. Journal of Environmental Quality 27, 402-407.

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., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., 2004a. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. Chemosphere 55, 1213-1223.

Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., 2004b. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. Chemosphere 55, 1225-1233.

Liang, C., Huang, C.-F., Chen, Y.-J., 2008a. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. Water Research 42, 4091-4100.

Liang, C., Huang, C.-F., Mohanty, N., Kurakalva, R.M., 2008b. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. Chemosphere 73, 1540-1543.

Liang, C., Lee, I.-L., 2008. In situ iron activated persulfate oxidative fluid sparging treatment of TCE contamination - A proof of concept study. Journal of Contaminant Hydrology 100, 91-100.

Liang, C., Lee, I.-L., Hsu, I.-Y., Liang, C.-P., Lin, Y.-L., 2008c. Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media. Chemosphere 70, 426-435.

Liang, C., Wang, Z.-S., Bruell, C.J., 2007. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. Chemosphere 66, 106-113.

Liang, C., Wang, Z.-S., Mohanty, N., 2006. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C. Science of The Total Environment 370, 271-277.

Liste, H.H., Alexander, M., 2002. Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil. Chemosphere 46, 1011-1017.

Löser, C.H.S., A. Zehnsdorf, P. Hoffmann,, 2000. Improvement of the bioavailability of hydrocarbons by applying nonionic surfactants during the microbial remediation of a sandy soil. Acta Biotechnologica 20, 99-118.

Louvel, B., Cébron, A., Leyval, C., 2011. Root exudates affect phenanthrene biodegradation, bacterial community and functional gene expression in sand microcosms. International Biodeterioration Biodegradation 55, 957-963.

Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber Jr, W.J., Westall, J.C., 1997. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. Environmental Science and Technology 31, 3341-3347.

M

MacKinnon, L.K., Thomson, N.R., 2002. Laboratory-scale in situ chemical oxidation of a perchloroethylene pool using permanganate. Journal of Contaminant Hydrology 56, 49-74.

Mahanty, B., Pakshirajan, K., Dasu, V., 2006. Production and properties of a biosurfactant applied to polycyclic aromatic hydrocarbon solubilization. Applied Biochemistry and Biotechnology 134, 129-141.

Michel, J., 2009. Transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de métaux dans les sols non saturés. Thèse INPL, Nancy.

Monahan, M.J., Teel, A.L., Watts, R.J., 2005. Displacement of five metals sorbed on kaolinite during treatment with modified Fenton's reagent. Water Research 39, 2955-2963.

Monserie, M.-F., 2009. Processus d'agrégation dans un technosol : contribution des constitunts anthropiques (oxydes de fer, laitiers, HAP, ETM) à la formation des associations organo-minérales. Thèse INPL, Nancy.

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.

Mumford, K.G., Thomson, N.R., Allen-King, R.M., 2005. Bench-scale investigation of permanganate natural oxidant demand kinetics. Environmental Science and Technolology 39, 2835-2840.

N

Nadim, F., Huang, K.-C., Dahmani, A., 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.

Nam, K., Alexander, M., 1998. Role of nonaporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: Tests with model solids. Environmental Science and Technology 32, 71-74.

Ndjou'ou, A.-C., Cassidy, D., 2006. Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil. Chemosphere 65, 1610-1615.

Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials 98, 33-50.

Northup, A., Cassidy, D., 2008. Calcium peroxide (CaO2) for use in modified Fenton chemistry. Journal of Hazardous Materials 152, 1164-1170.

O

Osgerby, I.T., 2006. ISCO Technology Overview: Do You Really Understand the Chemistry? Contaminated Soils, Sediments and Water. in: Calabrese, E.J., Kostecki, P.T., Dragun, J. (Eds.). Springer US, pp. 287-308.

Ouvrard, S., Barnier, C., Bauda, P., Beguiristain, T., Biache, C., Bonnard, M., Caupert, C., Cébron, A., Cortet, J., Cotelle, S., Dazy, M., Faure, P., Masfaraud, J.F., Nahmani, J., Palais, F., Poupin, P., Raoult, N., Vasseur, P., Morel, J.L., Leyval, C., 2011. In situ assessment of phytotechnologies for multicontaminated soil management. International Journal of Phytoremediation 13, 245-263.

P

Palmroth, M.R., 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 & Biotechnology 81, 598-607.

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.

Pey, B., 2010. Impact de la mésofaune sur l'évolution et le fonctionnement d'un Technosol Construit. Thèse INPL, Nancy.

Piatt, J.J., Brusseau, M.L., 1998. Rate-limited sorption of hydrophobic organic compounds by soils with well-characterized organic matter. Environmental Science and Technology 32, 1604-1608.

Pignatello, J.J., Xing, B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. Environmental Science and Technology 30, 1-11.

Ping, L., Luo, Y., Wu, L., Qian, W., Song, J., Christie, P., 2006. Phenanthrene adsorption by soils treated with humic substances under different pH and temperature conditions. Environmental Geochemistry and Health 28, 189-195.

R

Rasmussen, E., Lewis, R., Luhrs, R., Pac, T., Slager, R., 2005. A cost-effective decision: accelerated cleanup using permanganate. Contaminated Soils, Sediments and Water, 153-165.

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.

Richardson, S.D., Lebron, B.L., Miller, C.T., Aitken, M.D., 2011. Recovery of phenanthrene-degrading bacteria after simulated in situ persulfate oxidation in contaminated soil. Environmental Science and Technology 45, 719-725.

Richnow, H.H., Eschenbach, A., Mahro, B., Kästner, M., Annweiler, E., Seifert, R., Michaelis, W., 1999. Formation of nonextractable soil residues: A stable isotope approach. Environmental Science and Technology 33, 3761-3767.

Richnow, H.H., Eschenbach, A., Mahro, B., Seifert, R., Wehrung, P., Albrecht, P., Michaelis, W., 1998. The use of 13C-labelled polycyclic aromatic hydrocarbons for the analysis of their transformation in soil. Chemosphere 36, 2211-2224.

Richnow, H.H., Seifert, R., Hefter, J., Wehrung, P., Albrecht, P., Eschenbach, A., Mahro, B., Michaelis, W., 1996. The use of 13-C-labelled polyaromatic hydrocarbons in soil bound residue formation. ACS Division of Environmental Chemistry, Preprints 36, 257-260.

Richnow, H.H., Seifert, R., Kästner, M., Mahro, B., Horsfield, B., Tiedgen, U., Böhm, S., Michaelis, W., 1995. Rapid screening of PAH-residues in bioremediated soils. Chemosphere 31, 3991-3999.

Risoul, V., Pichon, C., Trouvé, G., Peters, W.A., Gilot, P., Prado, G., 1999. Thermogravimetric study of thermal decontamination of soils polluted by hexachlorobenzene, 4-chlorobiphenyl, naphthalene, or n-decane. Journal of Hazardous Materials 64, 295-311.

Rivas, F.J., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. Journal of Hazardous Materials 138, 234-251.

Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Acedo, B., 2000. Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification. Journal of Hazardous Materials 75, 89-98.

Rockne, K.J., Chee-Sanford, J.C., Sanford, R.A., Hedlund, B.P., Staley, J.T., Strand, S.E., 2000a. Anaerobic naphthalene degradation by microbial pure cultures under nitrate-reducing conditions. Applied and Environmental Microbiology 66, 1595-1601.

Rockne, K.J., Taghon, G.L., Kosson, D.S., 2000b. Pore structure of soot deposits from several combustion sources. Chemosphere 41, 1125-1135.

Ruffing, S., Kline, R., Poling, B., 2009. When cleanup is rocket science: Remediation technology spares sensitive underground infrastructure and cleanup dollars at the Kennedy space center. Pollution Engineering Magazine 41(2), 20-22.

S

Sahl, J., Munakata-Marr, J., 2006. The effects of in situ chemical oxidation on microbiological processes: A review. Remediation Journal 16, 57-70.

Saison, C., 2001. Dissipation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sols à pollution multiple. Thèse INPL, Nancy.

Saison, C., Perrin-Ganier, C., Amellal, S., Morel, J.L., Schiavon, M., 2004. Effect of metals on the adsorption and extractability of 14C-phenanthrene in soils. Chemosphere 55, 477-485.

Schmidt, J.T., Ahmad, M., Teel, A.L., Watts, R.J., 2011. Hydrogen peroxide stabilization in one-dimensional flow columns. Journal of Contaminant Hydrology 126, 1-7.

Schmidtke, T., White, D., Woolard, C., 1999. Oxygen release kinetics from solid phase oxygen in Arctic Alaska. Journal of Hazardous Materials 64, 157-165.

Schnarr, M., Truax, C., Farquhar, G., Hood, E., Gonullu, T., Stickney, B., 1998. Laboratory and controlled field experiments using potassium permanganate to remediate trichloroethylene and perchloroethylene DNAPLs in porous media. Journal of Contaminant Hydrology 29, 205-224.

Schroth, M.H., Oostrom, M., Wietsma, T.W., Istok, J.D., 2001. In-situ oxidation of trichloroethene by permanganate: effects on porous medium hydraulic properties. Journal of Contaminant Hydrology 50, 79-98.

Seol, Y., Javandel, I., 2008. Citric acid-modified Fenton's reaction for the oxidation of chlorinated ethylenes in soil solution systems. Chemosphere 72, 537-542.

Séré, G., 2007a. Fonctionnement et évolution pédogénétique de Technosols issus d'un procédé de construction de sol. Thèse INPL, Nancy.

Séré, G., Renat, J.C., Schwartz, C., 2007b. Procédé de traitement d'un sol dégradé et de construction d'un sol artificiel, BREVET, n° d'enregistrement national 07 57036.

Séré, G., Schwartz, C., Ouvrard, S., Renat, J.C., Watteau, F., Villemin, G., Morel, J.L., 2010. Early pedogenic evolution of constructed Technosols. Journal of Soils and Sediments 10, 1246-1254.

Séré, G., Schwartz, C., Ouvrard, S., Sauvage, C., Renat, J.C., Morel, J.L., 2008. Soil construction: A step for ecological reclamation of derelict lands. Journal of Soils and Sediments 8, 130-136.

Shin, K.-H., Kim, K.-W., 2004. A Biosurfactant-Enhanced Soil Flushing for the Removal of Phenanthrene and Diesel in Sand. Environmental Geochemistry and Health 26, 5-11.

Siegrist, R.L., Urynowicz, M.A., West, O.R., Crimi, M.L., Lowe, K.S., 2001. Principles and Practices of in Situ Chemical Oxidation Using Permanganate. Battelle Press, Colombus, Ohio.

Simonnot, M.O., Croze, V., 2008. Procédés de traitement physiques et chimiques des sols polluées. Techniques de l'Ingénieur Traité J3981.

Sinke, A.J.C., Hecho, I., 1999. Monitored Natural Attenuation: Review of Existing Guidelines and Protocols. TNO-Nicole report TNO-MEP R99/313.

Sirguey, C., Tereza de Souza e Silva, P., Schwartz, C., Simonnot, M.-O., 2008. Impact of chemical oxidation on soil quality. Chemosphere 72, 282-289.

Smith, B.A., Teel, A.L., Watts, R.J., 2006. Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent. Journal of Contaminant Hydrology 85, 229-246.

Solvay, 2001. Hydrogen Peroxide Soil & Groundwater Remediation. SolvayInterox.

Stevens, A., van Wesemael, B., Bartholomeus, H., Rosillon, D., Tychon, B., Ben-Dor, E., 2008. Laboratory, field and airborne spectroscopy for monitoring organic carbon content in agricultural soils. Geoderma 144, 395-404.

Subramaniam, K., Stepp, C., Pignatello, J.J., Smets, B., Grasso, D., 2004. Enhancement of polynuclear aromatic hydrocarbon desorption by complexing agents in weathered soil. Environmental Engineering Science 21, 515-523.

T

Tang, J., Alexander, M., 1999. Mild extractability and bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. Environmental Toxicology and Chemistry 18, 2711-2714.

Tankari Dan-Badjo, A., Ducoilombier-Crépineau, C., Soligot, C., Feidt, C., Rychen, G., 2007. Deposition of platinum group elements and polycyclic aromatic hydrocarbons on ryegrass exposed to vehicular traffic. Agronomy for Sustainable Development 27, 261-266.

Teel, A.L., Warberg, C.R., Atkinson, D.A., Watts, R.J., 2001. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. Water Research 35, 977-984.

Thompson, M.L., Scharf, R.L., 1994. An improved zero-tension lysimeter to monitor colloid transport in soils. Journal of Environmental Quality 23, 378-383.

Totsche, K.U., Danzer, J., Kögel-Knabner, I., 1997. Dissolved organic matter-enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil miscible displacement experiments. Journal of Environmental Quality 26, 1090-1100.

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. BRGM/RP-54096-FR.

Tsitonaki, A., Smets, B.F., Bjerg, P.L., 2008. Effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms. Water Research 42, 1013-1022.

Tunnicliffe, B.S., Thomson, N.R., 2004. Mass removal of chlorinated ethenes from rough-walled fractures using permanganate. Journal of Contaminant Hydrology 75, 91-114.

U

Urynowicz, M.A., Balu, B., Udayasankar, U., 2008. Kinetics of natural oxidant demand by permanganate in aquifer solids. Journal of Contaminant Hydrology 96, 187-194.

V

Valderrama, C., Alessandri, R., Aunola, T., Cortina, J.L., Gamisans, X., Tuhkanen, T., 2009. Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-comtaminated soil. Journal of Hazardous Materials 166, 594-602.

Vella, P., 2005. Standard test method for determining the permanganate soil oxidant demand (Screening phase, PSOD-1), Draft procedure 58, Carus Chemical, Engineering issue in-situ chemical oxidation.

Vessigaud, S., 2007. Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le vieillisement du fluoranthène. Thèse INPL, Nancy.

Vessigaud, S., Perrin-Ganier, C., Belkessam, L., Denys, S., Schiavon, M., 2007. Direct link between fluoranthene biodegradation and the mobility and sequestration of its residues during aging. Journal of Environmental Quality 36, 1412-1419.

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.

Villa, R.D., Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P., 2008. Environmental implications of soil remediation using the Fenton process. Chemosphere 71, 43-50.

Villholth, K.G., 1999. Colloid characterization and colloidal phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two creosote-contaminated aquifers in Denmark. Environmental Science and Technology 33, 691-699.

W

Waldemer, R.H., Tratnyek, P.G., 2006. Kinetics of contaminant degradation by permanganate. Environmental Science and Technology 40, 1055-1061.

Watts, R.J., Stanton, P.C., Howsawkeng, J., Teel, A.L., 2002. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. Water Research 36, 4283-4292.

Werner, P.G., Martin F. Helmke,, 2003. Chemical oxidation of tetrachloroethene in a fractured saprolite/bedrock aquifer. Remediation Journal 14, 95-107.

White, D.M., Irvine, R.L., Woolard, C.R., 1998. The use of solid peroxides to stimulate growth of aerobic microbes in tundra. Journal of Hazardous Materials 57, 71-78.

Wilcke, W., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - A review. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 163, 229-248.

Y

Yang, Y., Ratté, D., Smets, B.F., Pignatello, J.J., Grasso, D., 2001. Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption. Chemosphere 43, 1013-1021.

Yeh, K.-J., Carol, Kao, Y.-A., Cheng, C.-P., 2002. Oxidation of chlorophenols in soil at natural pH by catalyzed hydrogen peroxide: the effect of soil organic matter. Chemosphere 46, 67-73.

Yeom, I.T., Ghosh, M.M., Cox, C.D., 1996. Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Science and Technology 30, 1589-1595.

You, J., Landrum, P.F., Lydy, M.J., 2006. Comparison of chemical approaches for assessing bioavailability of sediment-associated contaminants. Environmental Science and Technology 40, 6348-6353.

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.

Z

Zheng, Z., Jeffrey Philip Obbard,, 2000. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil using surfactant and the white rot fungus Phanerochaete chrysosporium. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 75, 1183-1189.

Zhou, W., Zhu, L., 2007. Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system. Environmental Pollution 147, 66-73.

Liste des figures

Figure A : logigramme du projet OXYSOL 4

Figure I-1 : Formules semi-développées des 16 HAP prioritaires selon l'US EPA 8

Figure I-2 : Principe de l'oxydation chimique in situ 25

Figure I-3 : Schéma récapitulatif de la démarche préalable à la mise en œuvre de l'ISCO 41

Figure I-4 : Schéma présentant la méthodologie suivie dans le cadre de ce travail 57

Figure II-1 : Localisation des sites de prélèvements des trois échantillons de terres utilisés 62

Figure II-2 : Anciens hauts fourneaux et usine métallurgique actuelle de Neuves-Maisons 62

Figure II-3 : Ancienne cokerie d'Homécourt 63

Figure II-4 : Friche industrielle d'Homécourt occupée par la station expérimentale du GISFI 63

Figure II-5 : Parcelles lysimétriques de la station expérimentale du GISFI 64

Figure II-6 : Vue d'extérieur et d'intérieur des colonnes lysimétriques du GISFI 64

Figure II-7 : Répartition massique des 16 HAP dans la terre TNM 68

Figure II-8 : Répartition massique des 16 HAP dans la terre TH 69

Figure II-9 : Vue de côté et de dessus du dispositif de filtration 72

Figure II-10 : Lyophilisateur Christ Alpha 1-2 LD utilisé au LIMOS 73

Figure II-11 : Diagramme de phase de l'eau : principe de la lyophilisation 73

Figure II-12 : Broyeur à billes Retsch MM200 utilisé au LIMOS 74

Figure II-13 : ASE Dionex 350 utilisé au LRGP 75

Figure II-14 : Schéma d'une cellule d'extraction préparée 76

Figure II-15 : TurboVap® LV Evaporation System utilisé au LRGP 76

Figure II-16 : Chaîne CLHP Shimadzu LC-10AVP utilisé au LRGP 78

Figure II-17 : Gradient eau/acétonitrile imposé lors de l'analyse par CLHP 78

Figure II-18 : Photo de l'analyseur COT Shimadzu® TOC-V CSH 84

Figure III-1 : Expériences en réacteurs fermés agités 89

Figure III-2 : Surnageants des expériences avec le percarbonate et le carbonate 90

Figure III-3 : Résultats avec le réactif de Fenton et le percarbonate à doses élevées 92

Figure III-4 : Masse de HAP lixiviée et pH du surnageant avec le percarbonate et carbonate 94

Figure III-5 : Résultats avec le percarbonate, le permanganate et le persulfate à doses élevées 95

Figure III-6 : Fraction d'oxydant consommé (%) après 4 j de traitement 97

Figure III-7 : pH du surnageant lors de la 2ème série d'expériences à doses d'oxydant élevées 98

Figure III-8 : Teneur en HAP, COT et pH du surnageant avec le percarbonate et le carbonate 99

Figure III-9 : Résultats des traitements avec des doses modérées d'oxydant (permanganate, persulfate activé ou non, réactif de Fenton) 103

Figure III-10 : pH du surnageant à doses modérées de persulfate activé ou réactif de Fenton 104

Figure IV-1 : Dispositifs utilisés pour les expériences en entonnoirs cônes 113

Figure IV-2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé (entonnoir renversé) 118

Figure IV-3 : Photos des dispositifs expérimentaux (entonnoirs renversés) 119

Figure IV-4 : Analyse dose-réponse avec le réactif de Fenton et le persulfate 121

Figure IV-5 : Oxydant consommé (%) lors des expériences en entonnoirs renversés 122

Figure IV-6 : Ensemble du dispositif expérimental avec la colonne de laboratoire 125

Figure IV-7 : Résultats du traitement de la terre TNM en colonne par le réactif de Fenton .. 126

Figure IV-8 : Système d'arrosage pour l'injection des solutions 130

Figure IV-9 : Teneurs en HAP dans les 4 lysimètres en fonction de la profondeur après traitement 133

Figure IV-10 : Suivi de la concentration en persulfate dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm (L 10) pendant le traitement et jusqu'à un mois après 135

Figure IV-11 : Suivi du volume percolé et de la masse injectée dans le lysimètre 11 136

Figure IV-12 : Suivi du COD dans le percolat des 4 lysimètres 136

Figure IV-13 : Suivi de la teneur en HAP dans le percolat des 4 lysimètres lors du traitement 138

Figure IV-14 : Suivi de la conductivité dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 10 (Persulfate activé) 139

Figure V-1 : Résultats du traitement de la terre TNM en colonne (impact disponibilité HAP) 148

Figure V-2 : Résultats du traitement de la terre TH en colonne (impact disponibilité HAP) 149

Figure V-3 : Résultats du traitement de la terre TCh en colonne (impact disponibilité HAP) 149

Figure V-4 : Quantité de HAP extrait par la cyclodextrine dans les terres TNM, TH et TCh150

Figure V-5 : Teneur en 16 HAP US EPA avant et après traitement en réacteurs fermés 157

Figure V-6 : Taux d'abattement des différentes fractions de HAP après traitement au permanganate 158

Figure V-7 : Taux d'HAP extrait (%) à la cyclodextrine au total et en fonction du nombre de cycle 159

Figure V-8 : Mise en relation du taux d'abattement et du taux d'extraction des 16 HAP US EPA 159

Figure V-9 : Teneur en 16 HAP US EPA en fonction du traitement et de la terre, dérivée de TNM (comparaison facteurs limitants) 166

Figure V-10 : Teneur en 16 HAP US EPA en fonction du traitement et de la terre, dérivée de TH (comparaison facteurs limitants) 166

Figure V-11 : Taux d'abattement obtenu avec le permanganate (comparaison facteurs limitants) 168

Figure V-12 : Taux d'abattement obtenu avec le persulfate (comparaison facteurs limitants) 170

Figure V-13 : Taux d'abattement obtenu avec le persulfate activé ajouté en 20 fois (comparaison facteurs limitants) 171

Figure V-14 : Taux d'abattement obtenu avec le réactif de Fenton ajouté en 20 fois (comparaison facteurs limitants) 173

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Noms, formules et numéros CAS des HAP classés comme prioritaires 9

Tableau I-2 : Principales propriétés physico-chimiques des 16 HAP US EPA (Brignon, 2006) 10

Tableau I-3 : Toxicité des principaux HAP étudiés (Leoz-Garziandia, 2001).....12

Tableau I-4 : Valeurs guides pour les sols contaminés aux HAP (mg kg^{-1}).....13

Tableau I-5 : Potentiels standards d'oxydoréduction des oxydants usuels 27

Tableau I-6 : Efficacité des oxydants usuels vis-à-vis des principaux polluants organiques...28

Tableau I-7 : Demi-équations électroniques impliquant le permanganate à différents pH.....30

Tableau I-8 : Demande en permanganate pour la minéralisation complète des polluants usuels 31

Tableau I-9 : Réactions à l'origine du radical superoxyde $O_2^{-\bullet}$ et de l'anion hydroperoxyde HO_2^-.....34

Tableau I-10 : Mécanismes de réaction de l'ozone.....36

Tableau I-11 : Mécanismes de réaction du persulfate.....37

Tableau I-12 : Synthèse des résultats bibliographiques sur les expériences de traitement de HAP par oxydation chimique 53

Tableau II-1 : Références des produits chimiques utilisés 60

Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques des trois échantillons de terres utilisés.....66

Tableau II-3 : Concentrations en métaux (mg kg^{-1}) dans les échantillons de terres utilisés 67

Tableau II-4 : Concentrations des 16 HAP dans les deux terres polluées.....68

Tableau II-5 : Coefficients stœchiométriques entre les oxydants usuels et les 16 HAP US EPA 70

Tableau II-6 : Demande Stœchiométrique en Oxydant (DSO) calculée pour la terre TNM....70

Tableau II-7 : Equations-bilans des réactions d'oxydoréduction avec le phénanthrène ($C_{14}H_{10}$) 71

Tableau II-8 : Temps de rétention et maximums d'absorbance (UV) des 16 HAP US EPA... 79

Tableau III-1: Expériences à doses élevées d'oxydant avec le peroxyde d'hydrogène seul, le réactif de Fenton, le percarbonate et le carbonate..... 89

Tableau III-2 : Expériences à doses élevées d'oxydant menées avec le permanganate, le persulfate, le percarbonate et le carbonate..... 91

Tableau III-3 : Expériences à doses modérées d'oxydant avec le permanganate et le persulfate 101

Tableau III-4 : Expériences menées à doses modérées avec le réactif de Fenton et le persulfate activé 102

Tableau IV-1 : Données relatives aux expériences menées en entonnoirs Büchner ou côniques 112

Tableau IV-2 : Paramètres expérimentaux pour le dispositif avec l'entonnoir renversé..... 120

Tableau V-1 : Quantités d'oxydant utilisées en réacteurs fermés pour l'étude de la disponibilité des HAP vis-à-vis de l'oxydation 156

Tableau V-2 : Traitements effectués en fonction du type de terre lors des deux dernières séries d'expériences (o : avant-dernière série (3), x : dernière série (4))..... 165

Tableau V-3 : Comparaison des principaux facteurs limitants de l'oxydation en fonction des oxydants..... 175

Liste des abréviations

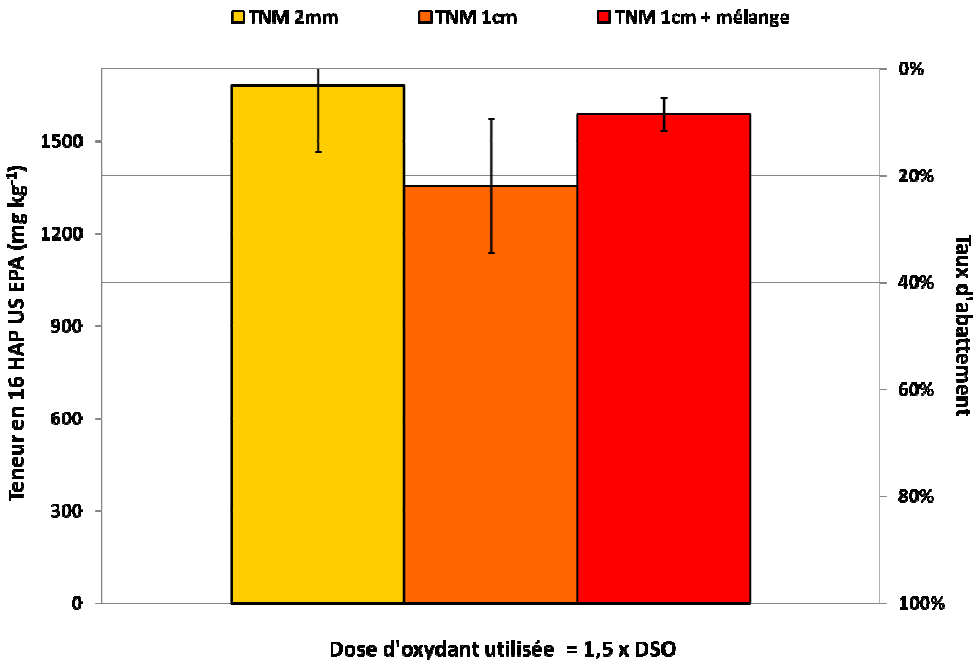
Abréviation	Signification
ACE	Acétone
ACN	Acétonitrile
ASE	Accelerated solvent extraction
BTEX	Benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes
CI	Carbone inorganique
CLHP	Chromatographie liquide haute performance
COD	Carbone organique dissous
COHV	Composés organo-halogénés volatils
COT	Carbone organique total
DCM	Dichlorométhane
DSO	Demande stœchiométrique en oxydant
EDTA	Acide éthylène diamine tétraacétique
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HPβCD	Hydroxy-propyl-beta-cyclodextrine
ISCO	*In situ* chemical oxidation
MTBE	Methyl tert-butyl ether
NAPL	Non-aqueous phase liquid
NPOC	Non-purgeable organic carbon
PCB	Polychlorobiphényle
PCE	Perchloroéthylène
POP	Polluants organiques persistants
TBA	Tert-butyl alcohol

Annexes du chapitre IV

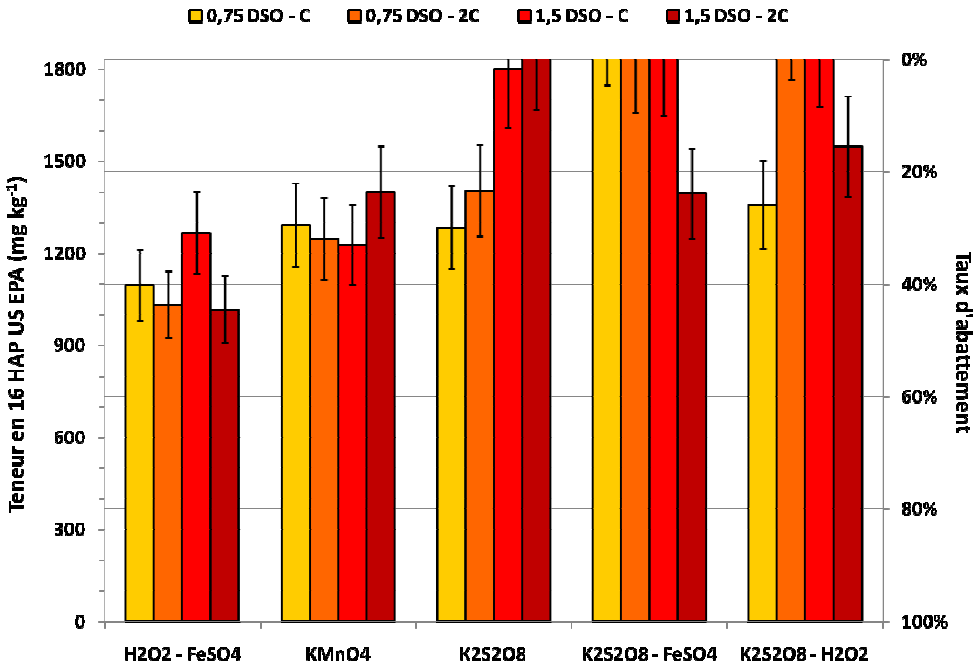
Expériences préliminaires en systèmes simplifiés

(Chapitre IV : 2.1)

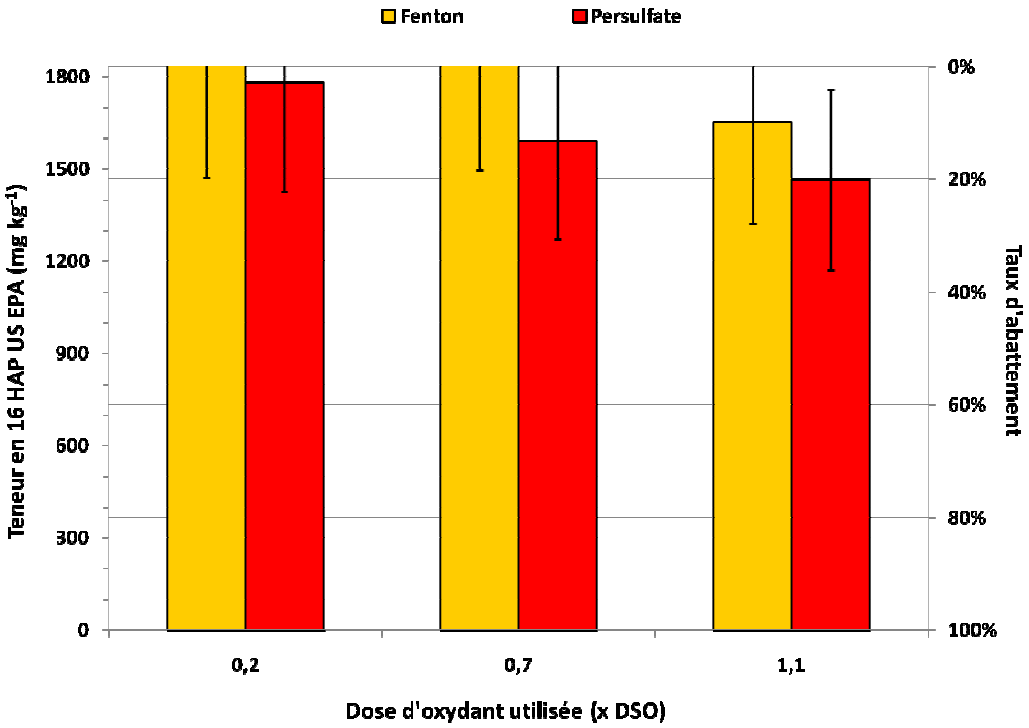
Annexe V-1 : Résultats de la 1ère série de traitement en entonnoir



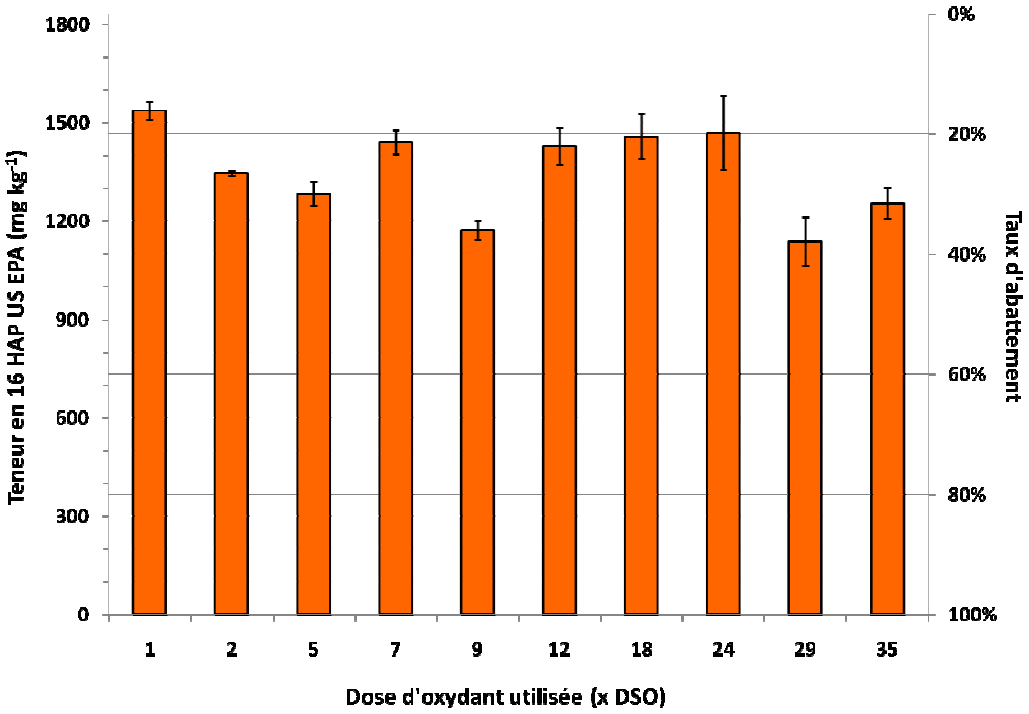
Annexe V-2 : Résultats de la 2ème série de traitement en entonnoir



Annexe V-3 : Résultats de la 3ème série de traitement en entonnoir

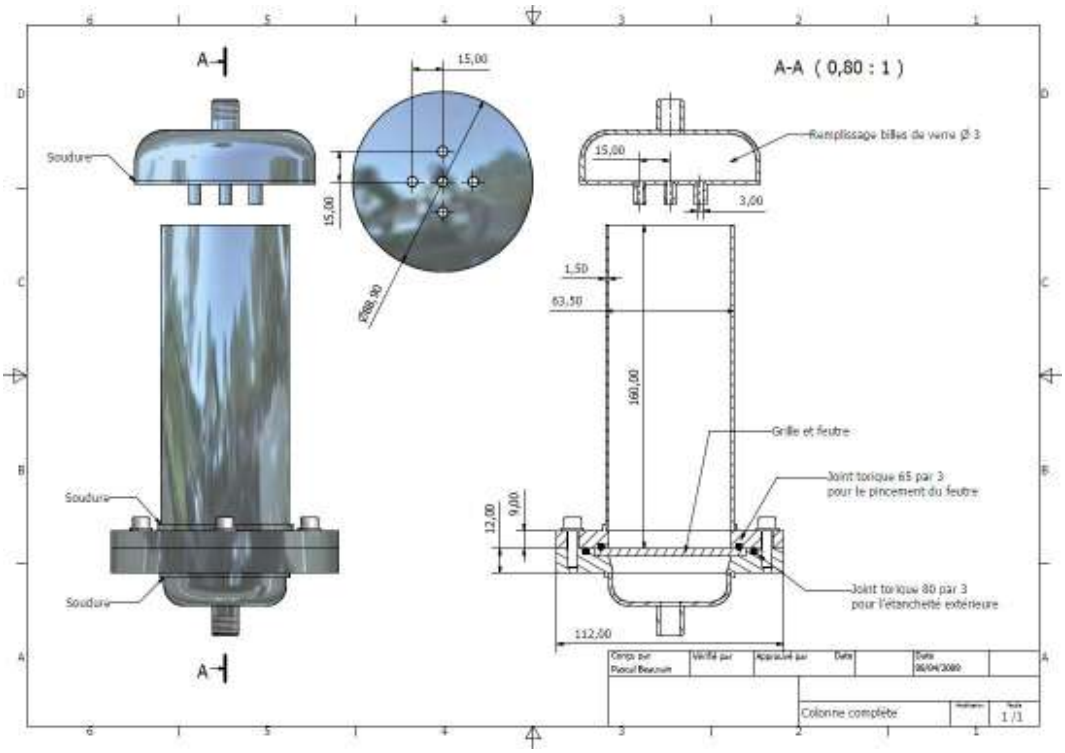


Annexe V-4 : Résultats de la 4ème série de traitement en entonnoir



Expérience en colonne de laboratoire (Chapitre IV : 2.3)

Annexe V-5 : Schéma de la colonne de laboratoire

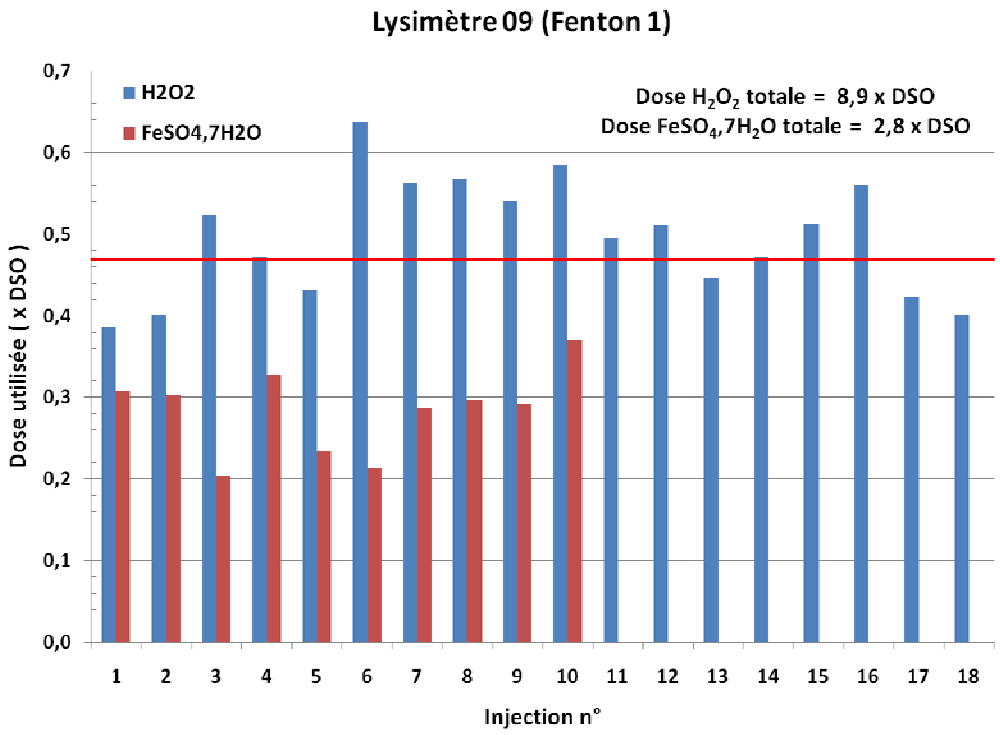


Traitement en lysimètres de terrain (Chapitre IV : 3)

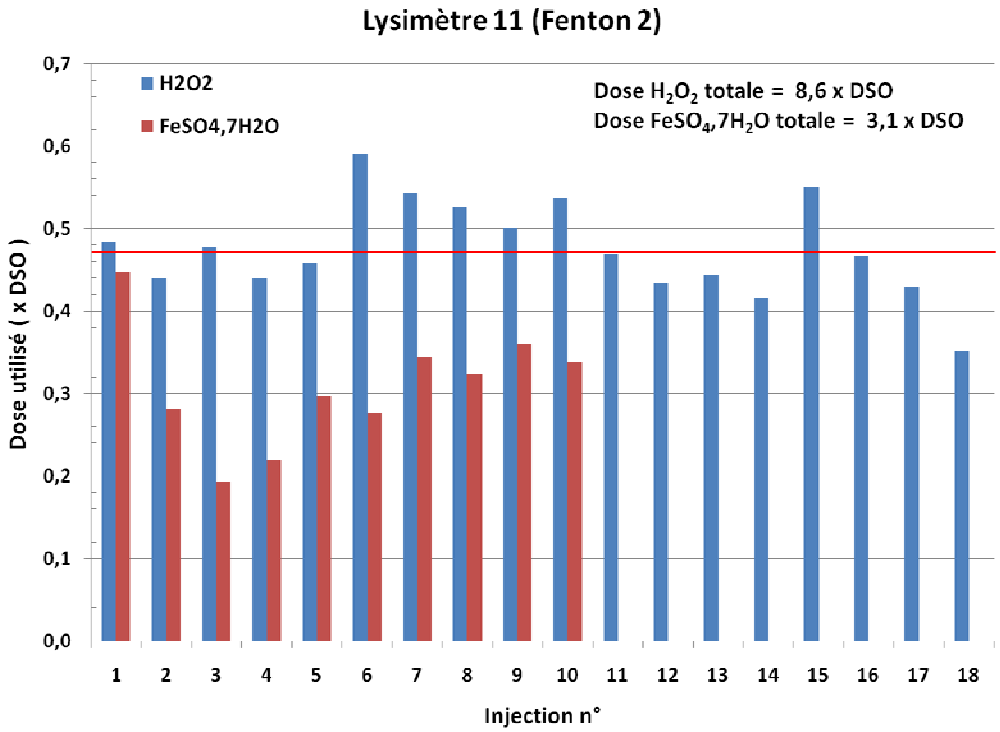
Annexe V-6 : Données de remplissage des quatre lysimètres utilisés

Lysimètre		L06	L09	L10	L11
3 couches de sable	Masse (kg)	222,8	220,1	236,8	222,0
	Epaisseur (cm)	≈ 15			
TNM non tamisée 1ère valeur intermédiaire	Masse (kg)	1186,5	-	1210,4	1475,3
	Epaisseur (cm)	66	74	68	83
TNM non tamisée 2ème valeur intermédiaire	Masse (kg)	2076,8	1638,0	1791,1	2195,1
	Epaisseur (cm)	115	92	103	120
TNM non tamisée Valeur finale avant décaissement	Masse (kg)	3687,2	3274,1	3478,3	3472,6
	Epaisseur (cm)	≈ 185			
TNM non tamisée Valeur finale après décaissement	Masse (kg)	3482,0	3075,3	3255,3	3306,9
	Epaisseur (cm)	≈ 170			

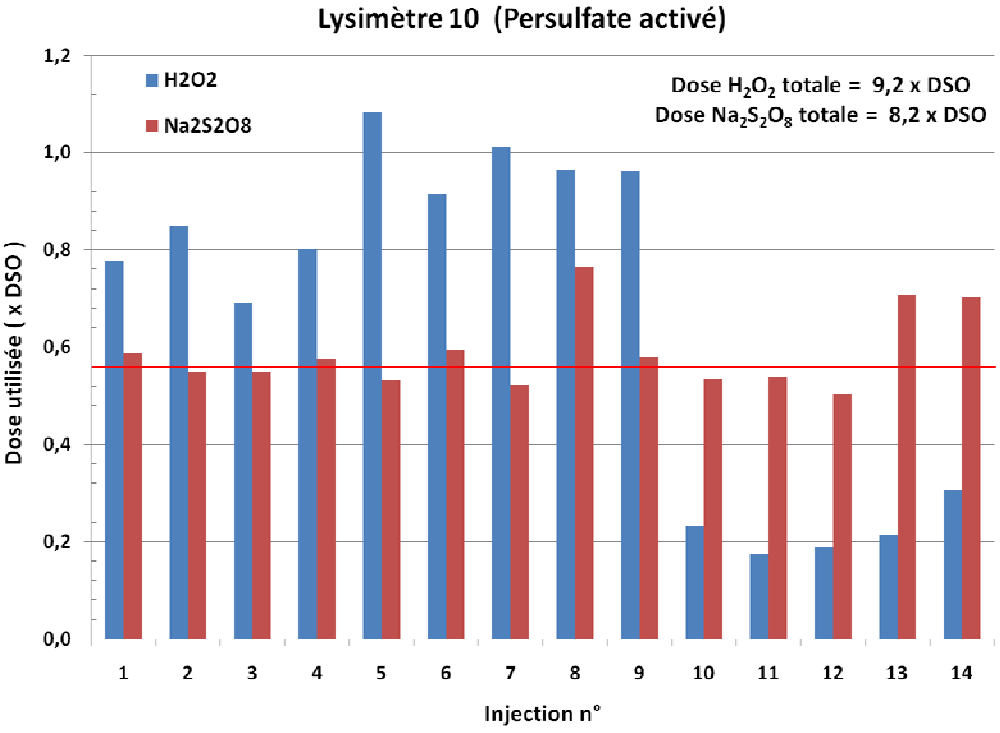
Annexe V-7 : Suivi des quantités de réactif injectées dans L09 (consigne en rouge)



Annexe V-8 : Suivi des quantités de réactif injectées dans L11 (consigne en rouge)



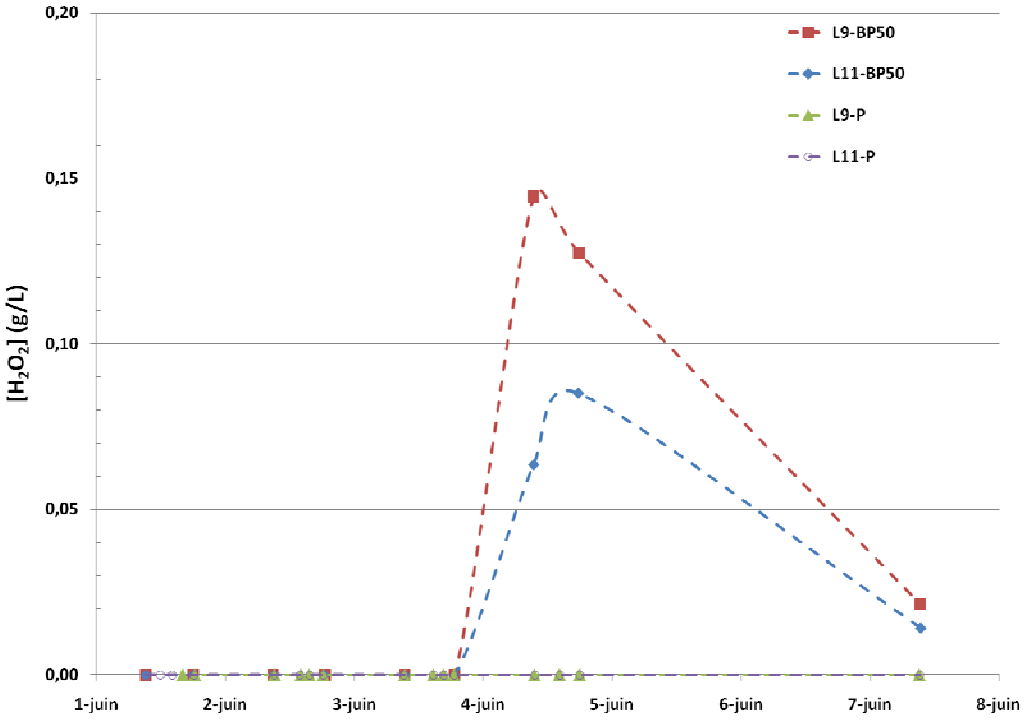
Annexe V-9 : Suivi des quantités de réactif injectées dans L10 (consigne en rouge)



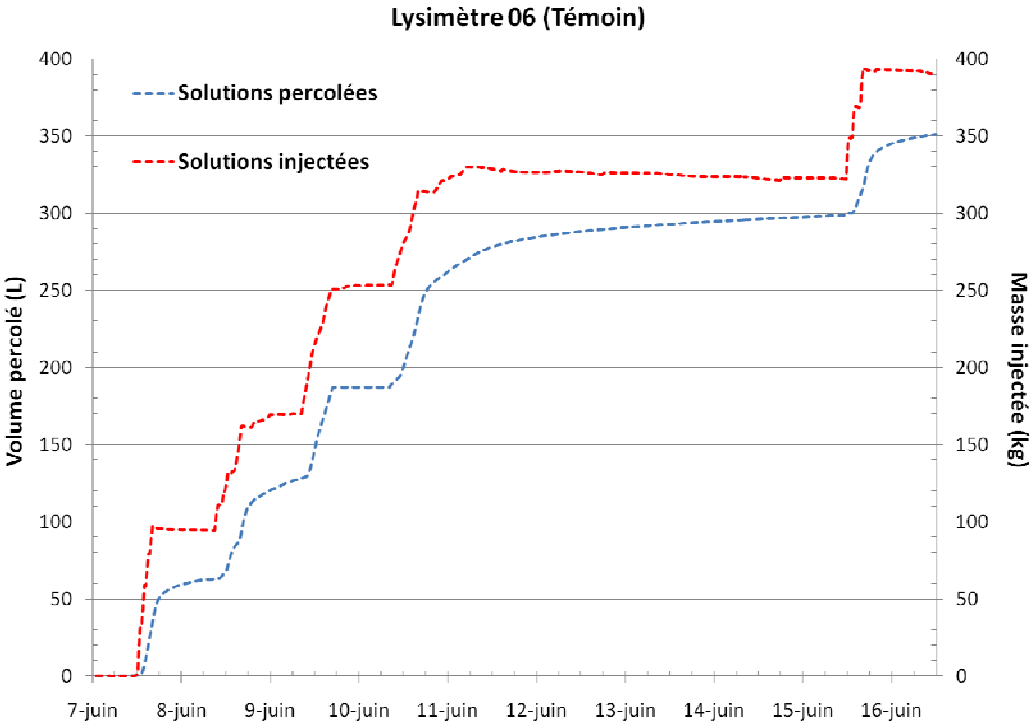
Annexe V-10 : Profondeur de collecte à la tarière des échantillons de terre traitée

Profondeur (cm)	L06	L09	L10	L11
Horizon 1	0 à 5	0 à 7	0 à 4	0 à 6
Horizon 2	5 à 10	7 à 12	4 à 9	6 à 12
Horizon 3	10 à 19	12 à 20	9 à 17	12 à 20
Horizon 4	19 à 30	20 à 32	17 à 27	20 à 32
Horizon 5	30 à 40	32 à 39	27 à 35	32 à 42
Horizon 6	40 à 69	39 à 63	35 à 69	42 à 68
Horizon 7	69 à 93	63 à 89	69 à 97	68 à 94
Horizon 8	93 à 128	89 à 139	97 à 123	94 à 126
Horizon 9	126 à 160	139 à 173	123 à 157	126 à 165

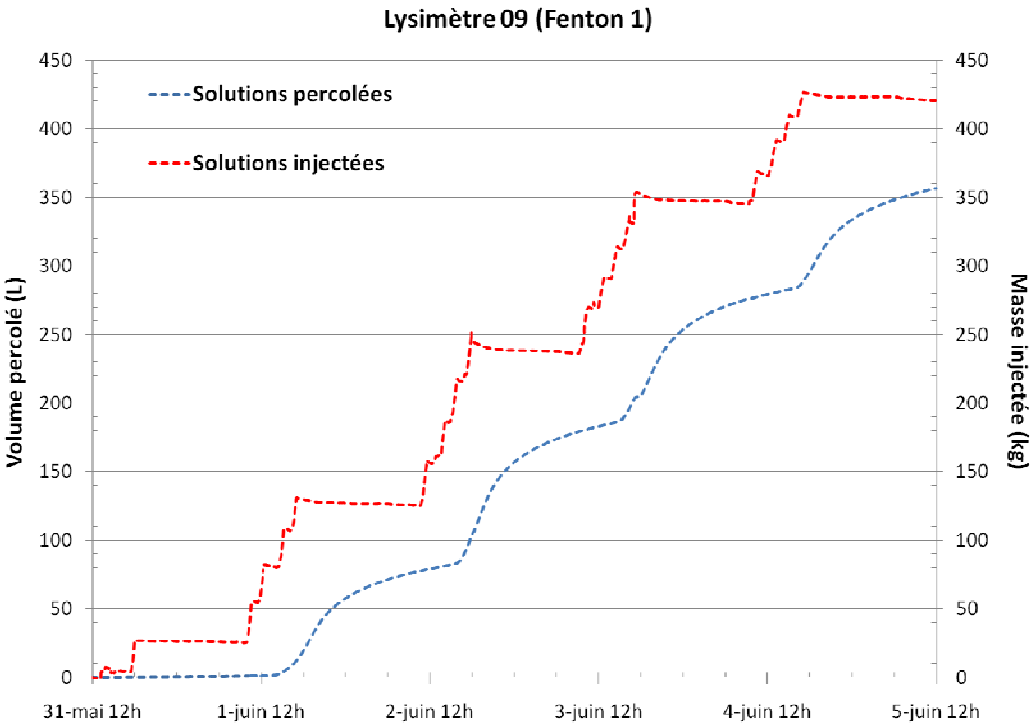
Annexe V-11 : Suivi de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans le percolat et la bougie poreuse située à 50 cm (lysimètres 09 et 11)



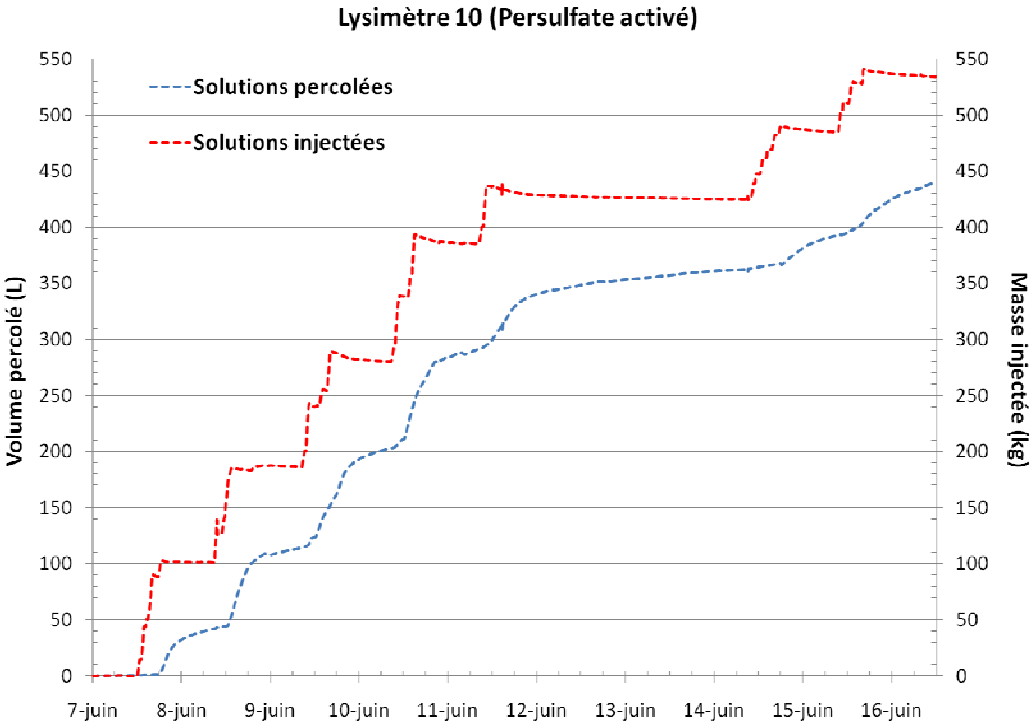
Annexe V-12 : Suivi du volume percolé et de la masse injectée dans le lysimètre 06



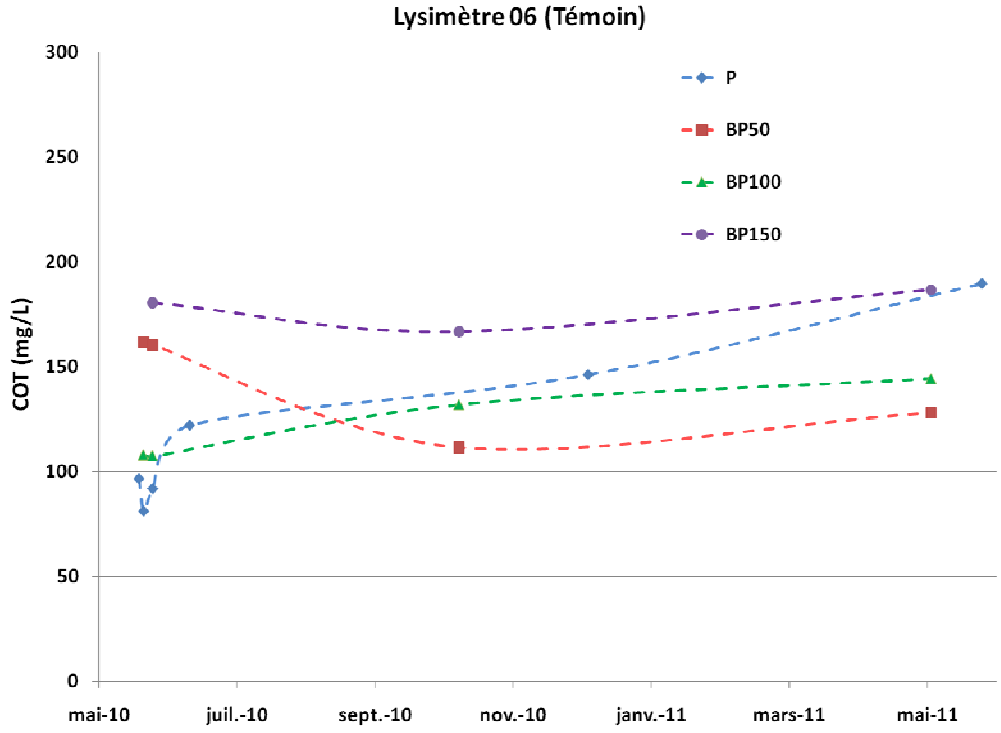
Annexe V-13 : Suivi du volume percolé et de la masse injectée dans le lysimètre 09



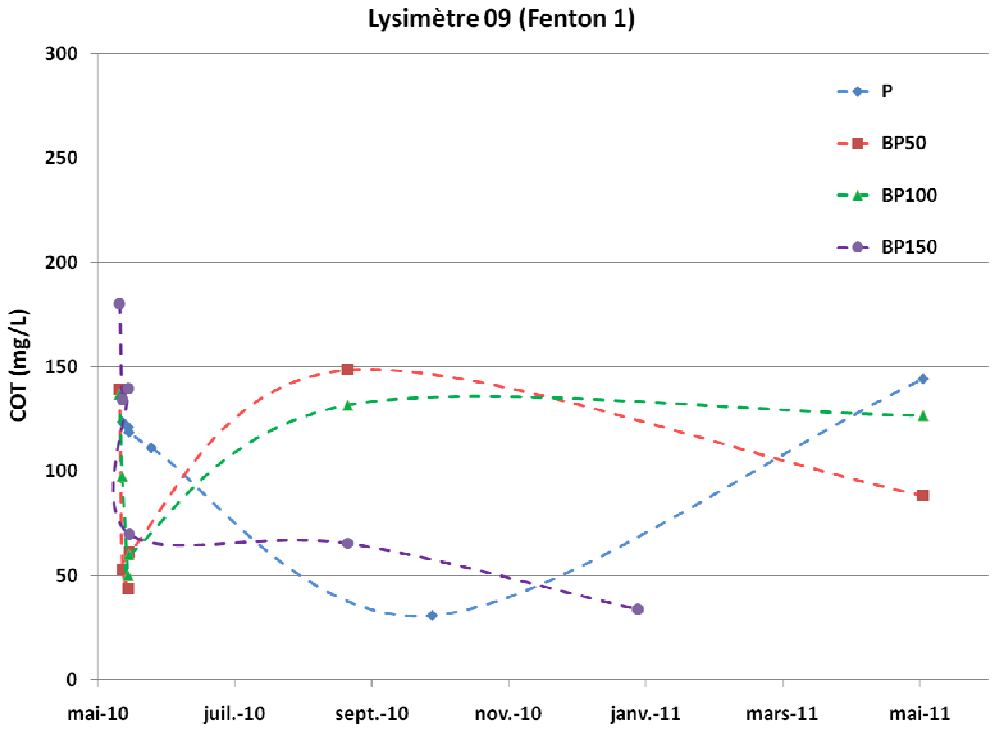
Annexe V-14 : Suivi du volume percolé et de la masse injectée dans le lysimètre 10



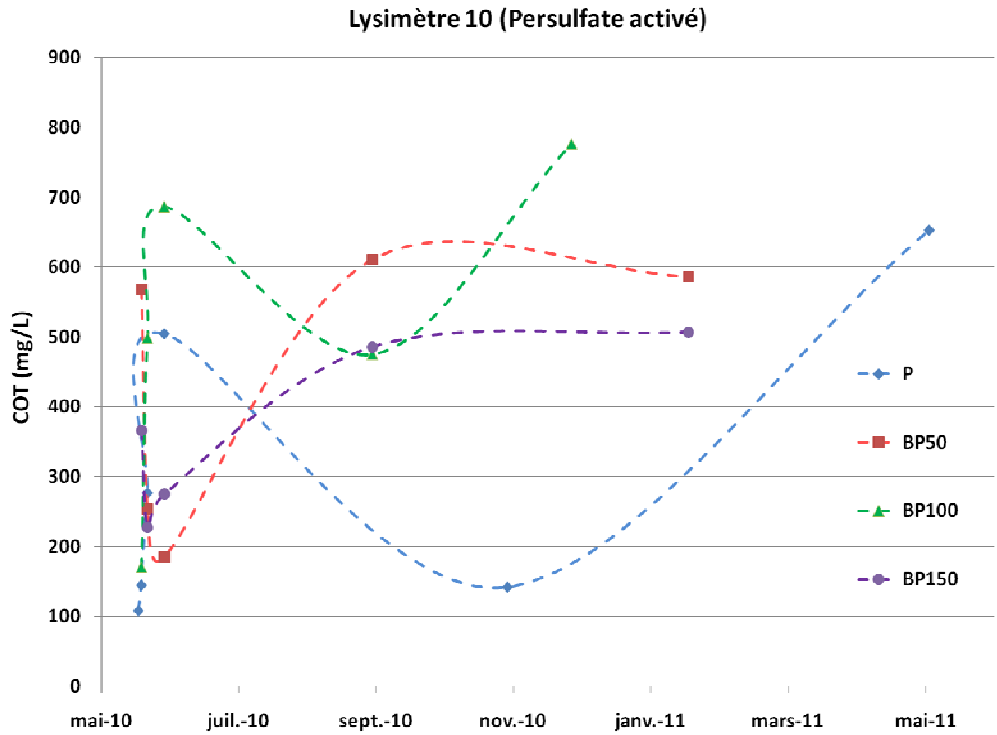
Annexe V-15 : Suivi du COT dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 06 (Témoin)



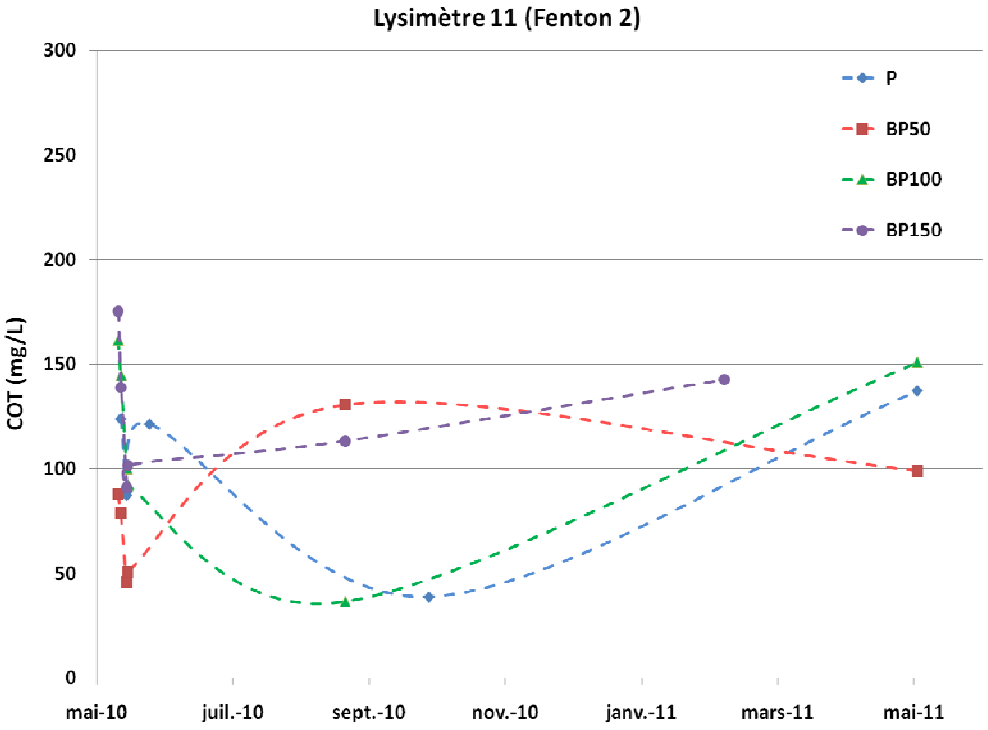
Annexe V-16 : Suivi du COT dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 09 (Fenton 1)



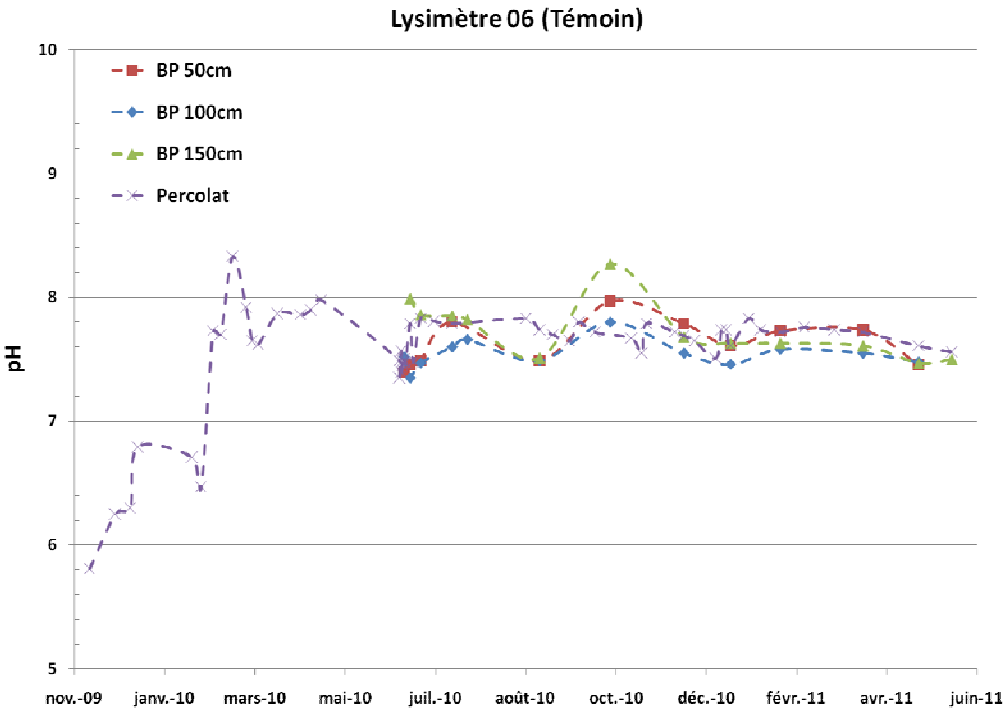
Annexe V-17 : Suivi du COT dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 10 (Persulfate activé)



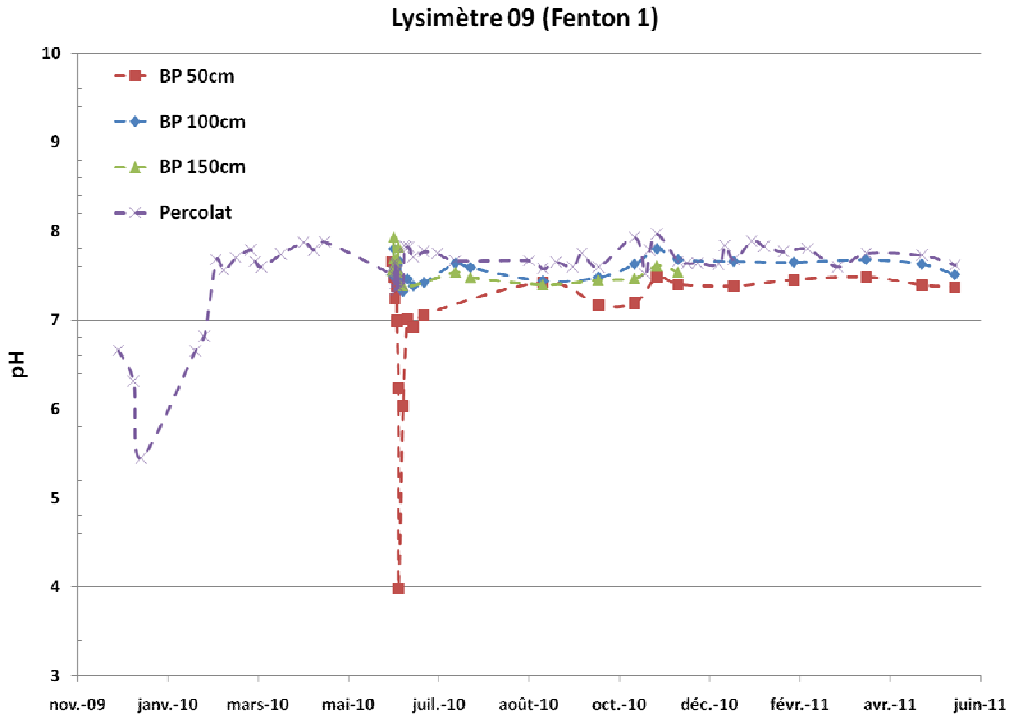
Annexe V-18 : Suivi du COT dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 11 (Fenton 2)



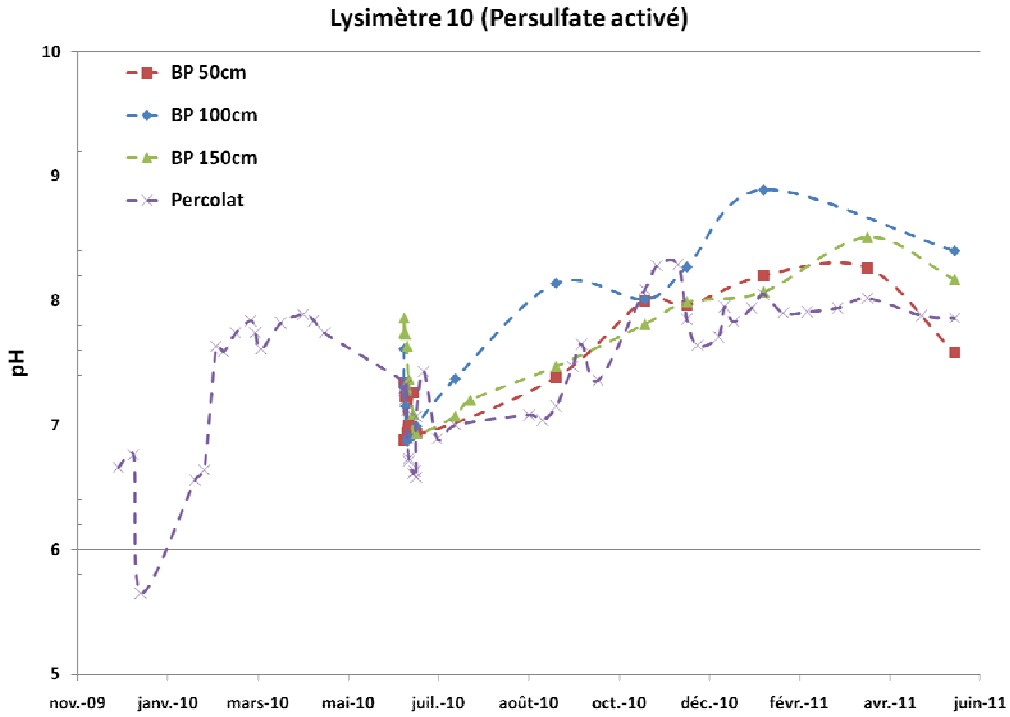
Annexe V-19 : Suivi du pH dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 06 (Témoin)



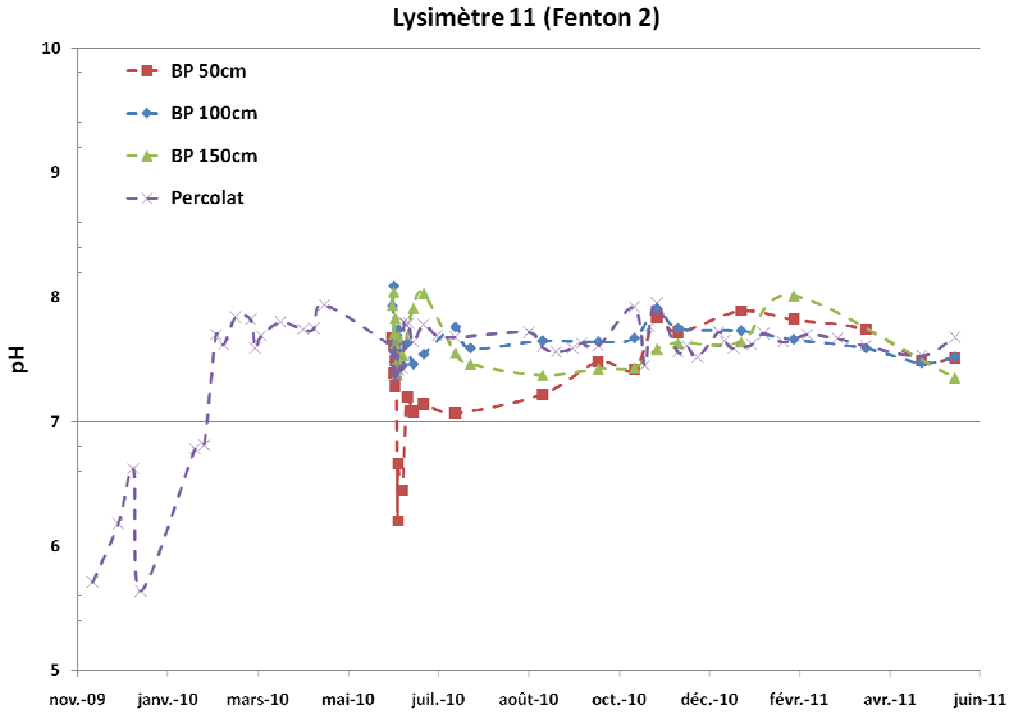
Annexe V-20 : Suivi du pH dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 09 (Fenton 1)



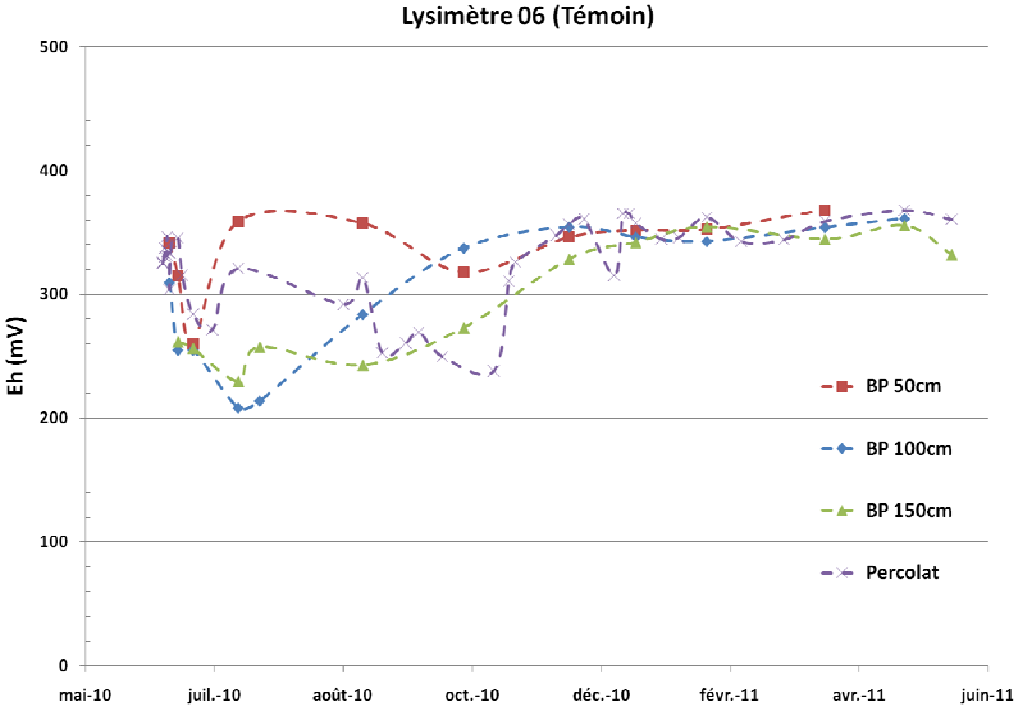
Annexe V-21 : Suivi du pH dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 10 (Persulfate activé)



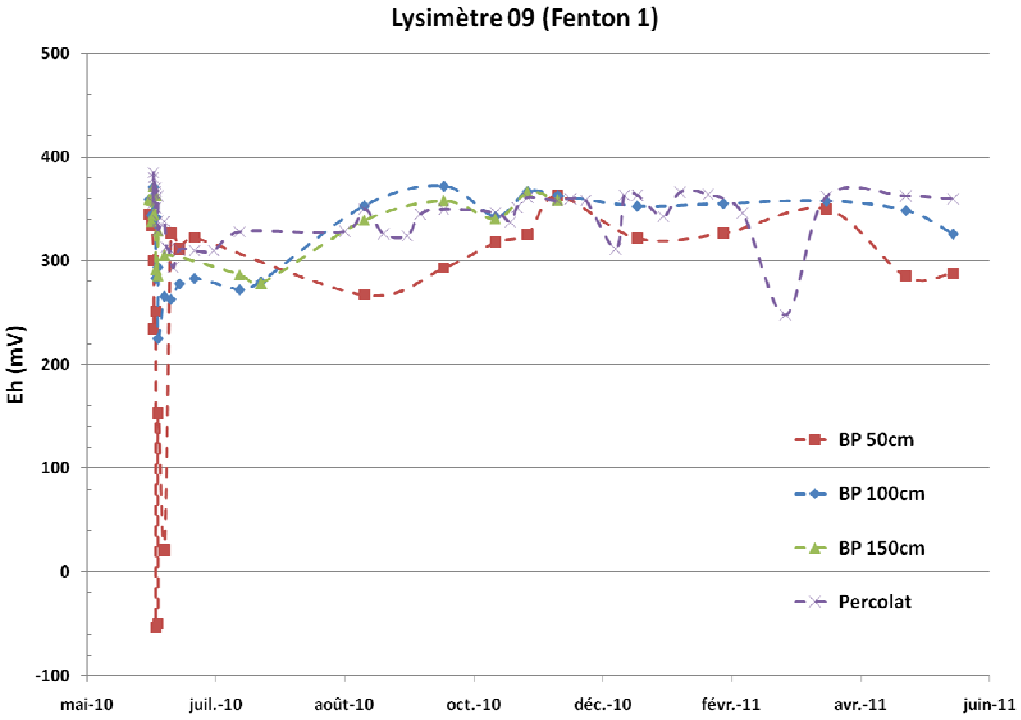
Annexe V-22 : Suivi du pH dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 11 (Fenton 2)



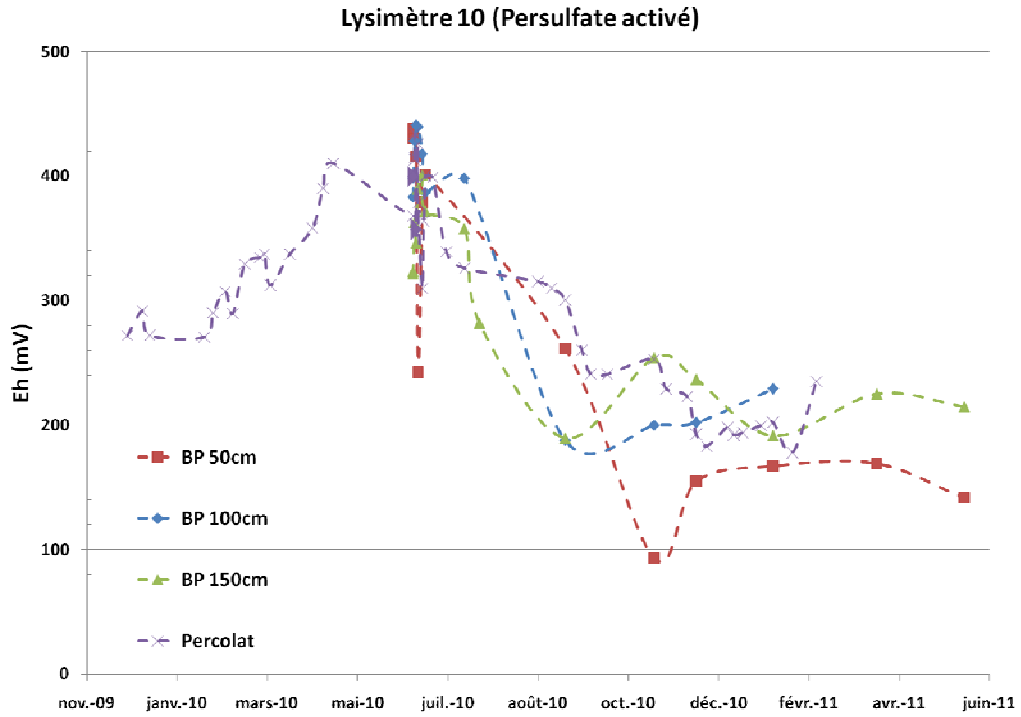
Annexe V-23 : Suivi du potentiel d'oxydoréduction Eh dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 06 (Témoin)



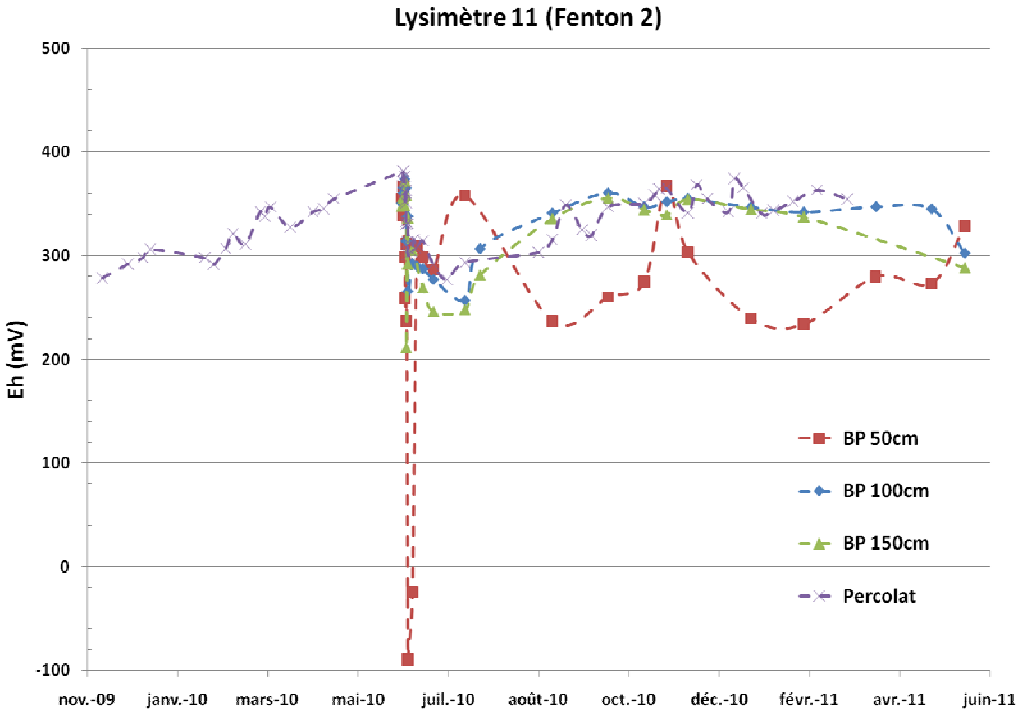
Annexe V-24 : Suivi du potentiel d'oxydoréduction Eh dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 09 (Fenton 1)



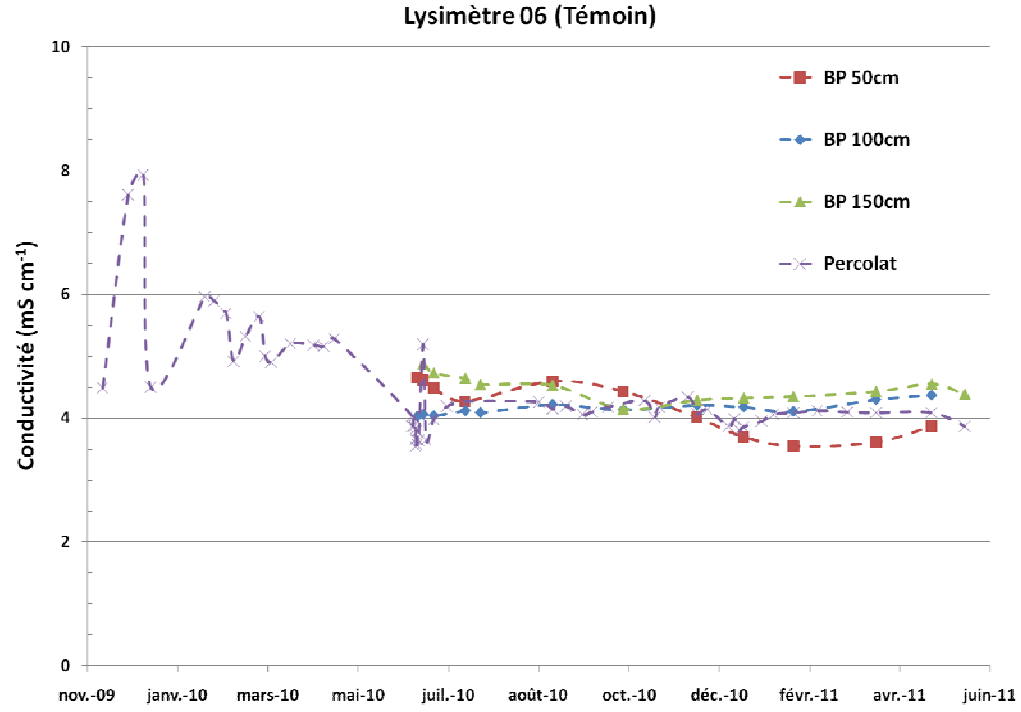
Annexe V-25 : Suivi du potentiel d'oxydoréduction Eh dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 10 (Persulfate activé)



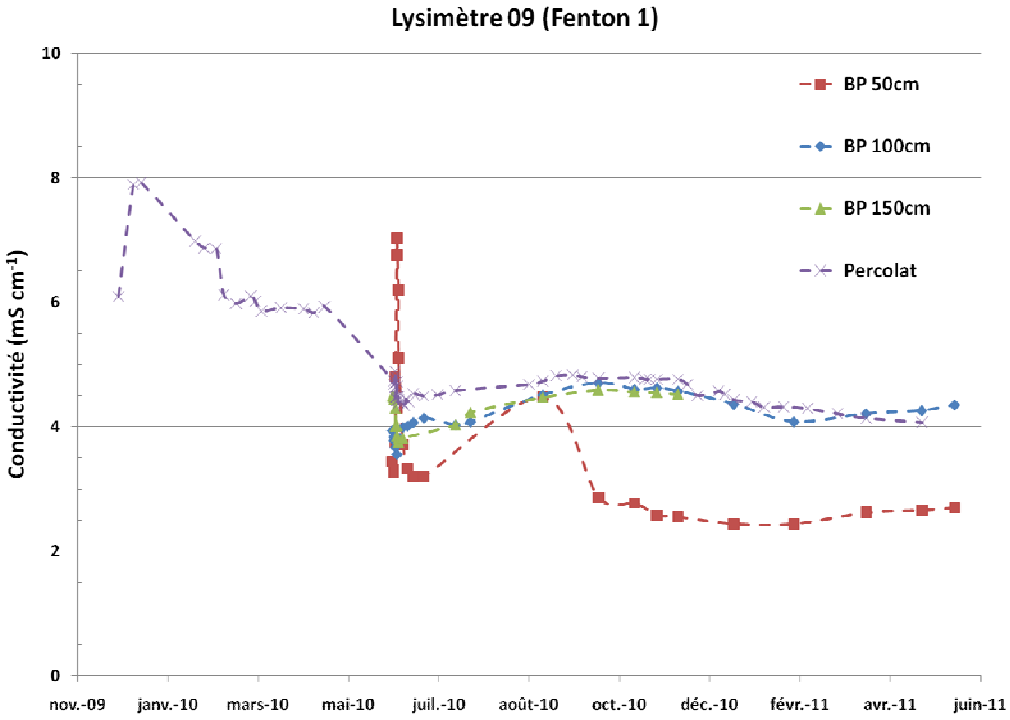
Annexe V-26 : Suivi du potentiel d'oxydoréduction Eh dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 11 (Fenton 2)



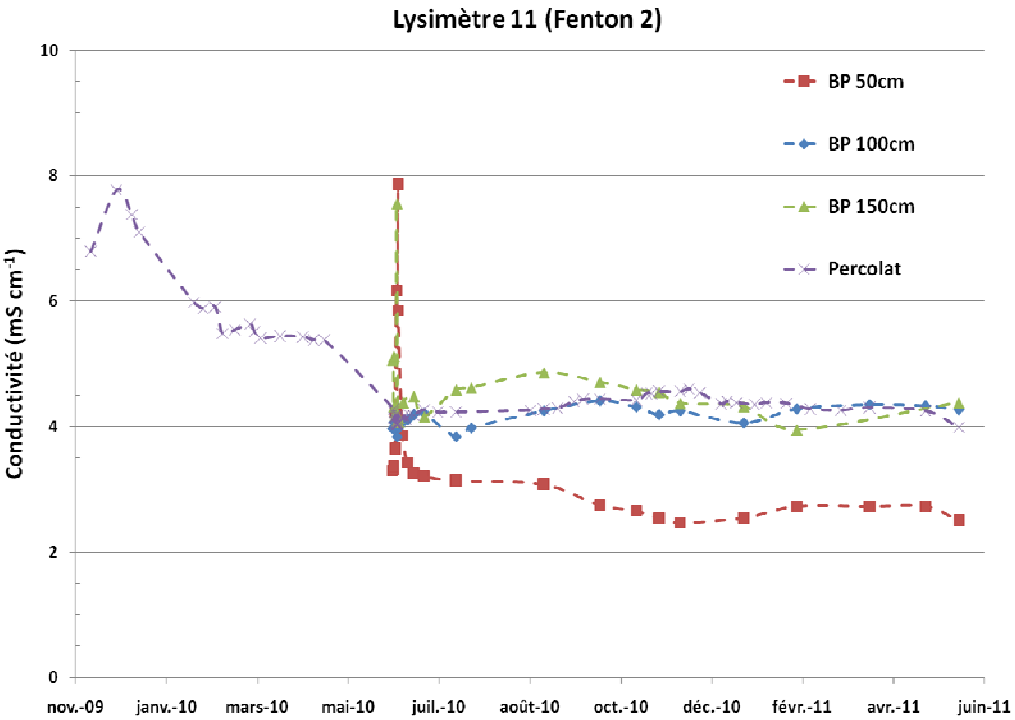
Annexe V-27 : Suivi de la conductivité dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 06 (Témoin)



Annexe V-28 : Suivi de la conductivité dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 09 (Fenton 1)



Annexe V-29 : Suivi de la conductivité dans le percolat et les bougies poreuses situées à 50, 100 et 150 cm dans le lysimètre 11 (Fenton 2)



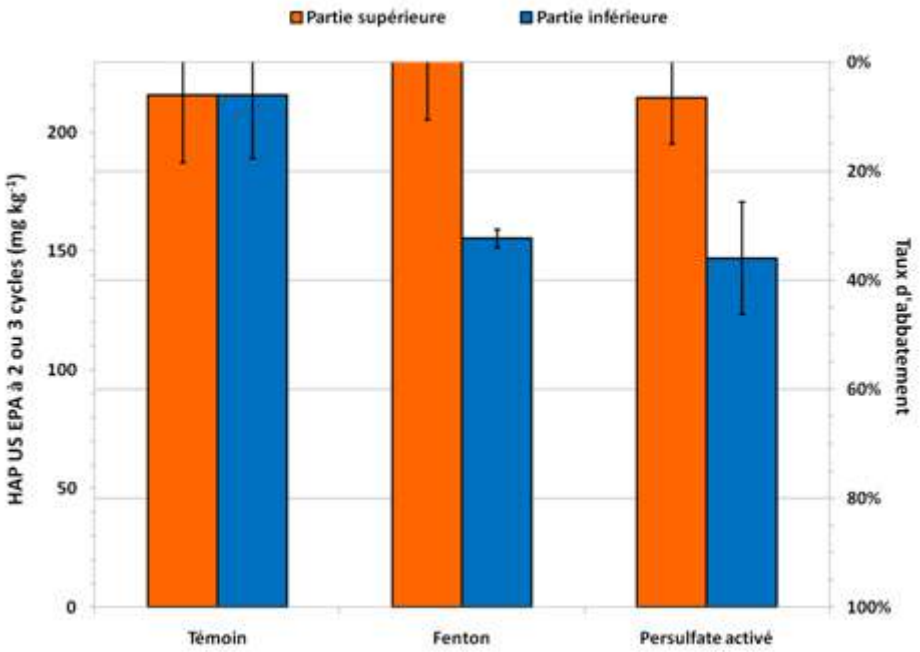
Annexes du chapitre V

Relation entre disponibilité des HAP et efficacité de l'oxydation (Chapitre V : 2)

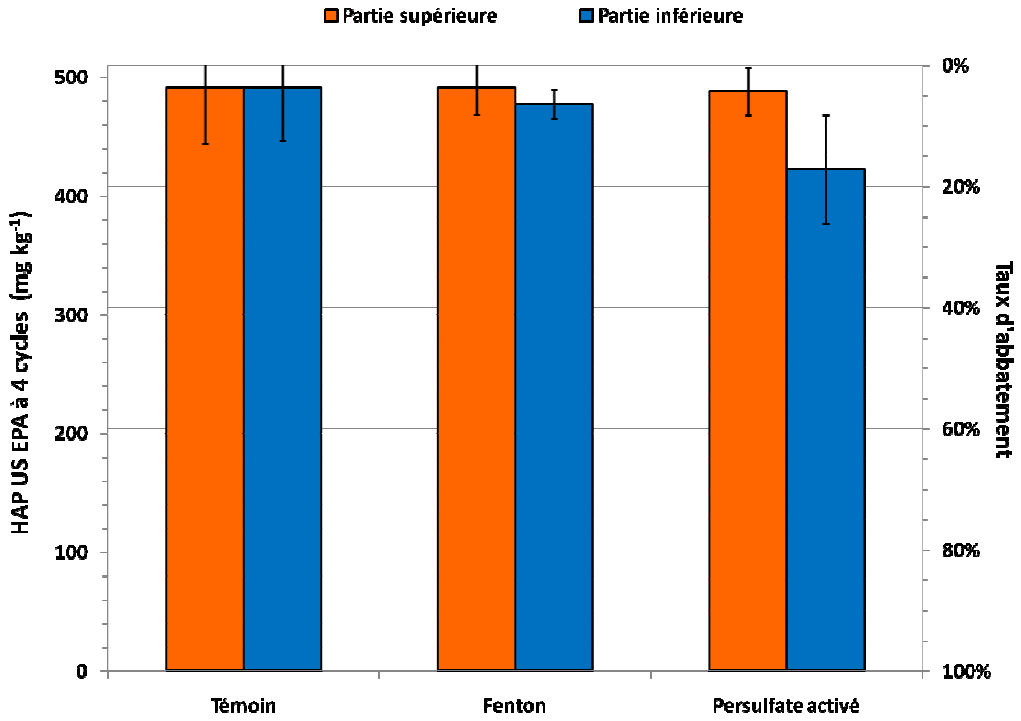
Annexe V-30 : Données des expériences en colonne menées avec la terre TNM, TH et TCh

Modalités	Capacité au champ pour 200 g de terre (mL)	Dose (g kg^{-1})		Volume (mL)		Débit (mL h^{-1})	
		H_2O_2	$FeSO_4,7H_2O$ $Na_2S_2O_8$	H_2O_2	$FeSO_4,7H_2O$ $Na_2S_2O_8$	H_2O_2	$FeSO_4,7H_2O$ $Na_2S_2O_8$
TNM Fenton	53	50	20,4	83,3	41,7	20,6	61,8
TNM Persulfate activé		40	56	62,5	62,5	17,7	53
TH Fenton	45	50	20,4	83,3	41,7	17,5	52,5
TH Persulfate activé		40	56	62,5	62,5	15	45
TCh Fenton	31,6	50	20,4	83,3	41,7	12,3	36,9
TCh Persulfate activé		40	56	62,5	62,5	10,5	31,5

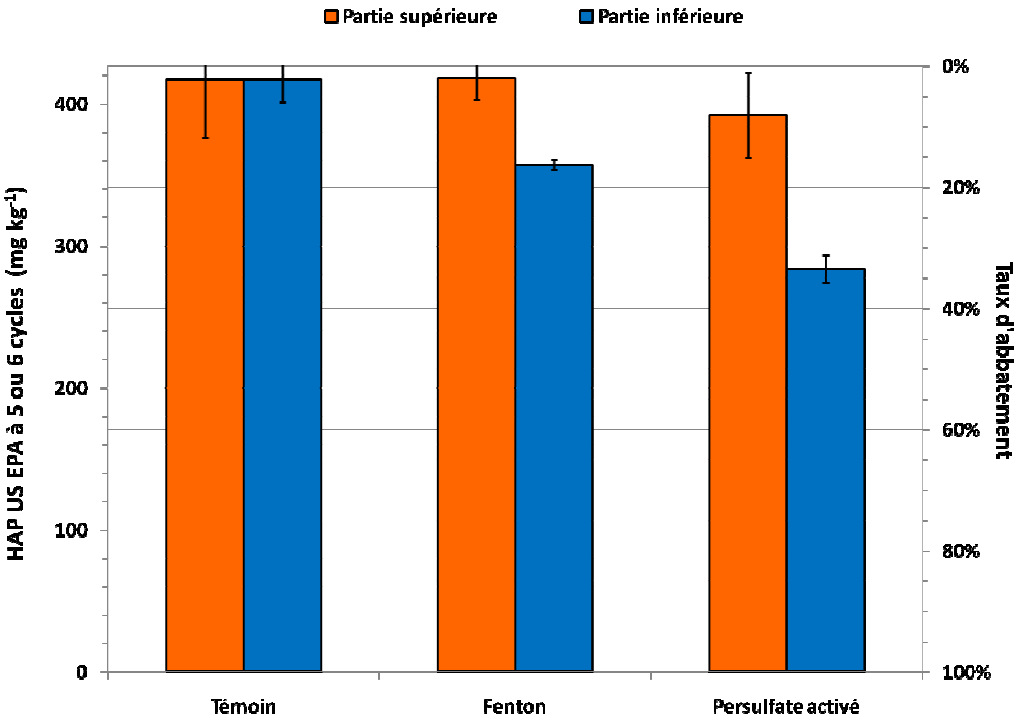
Annexe V-31 : Traitement de la terre TNM en colonne - HAP à 2/3 cycles



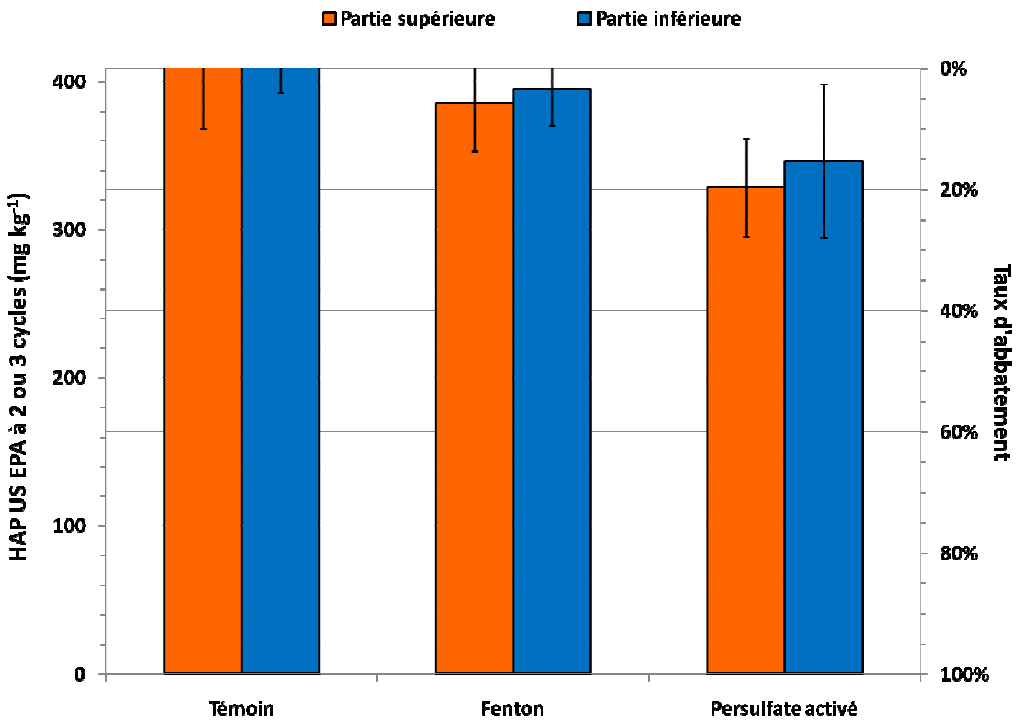
Annexe V-32 : Traitement de la terre TNM en colonne - HAP à 4 cycles



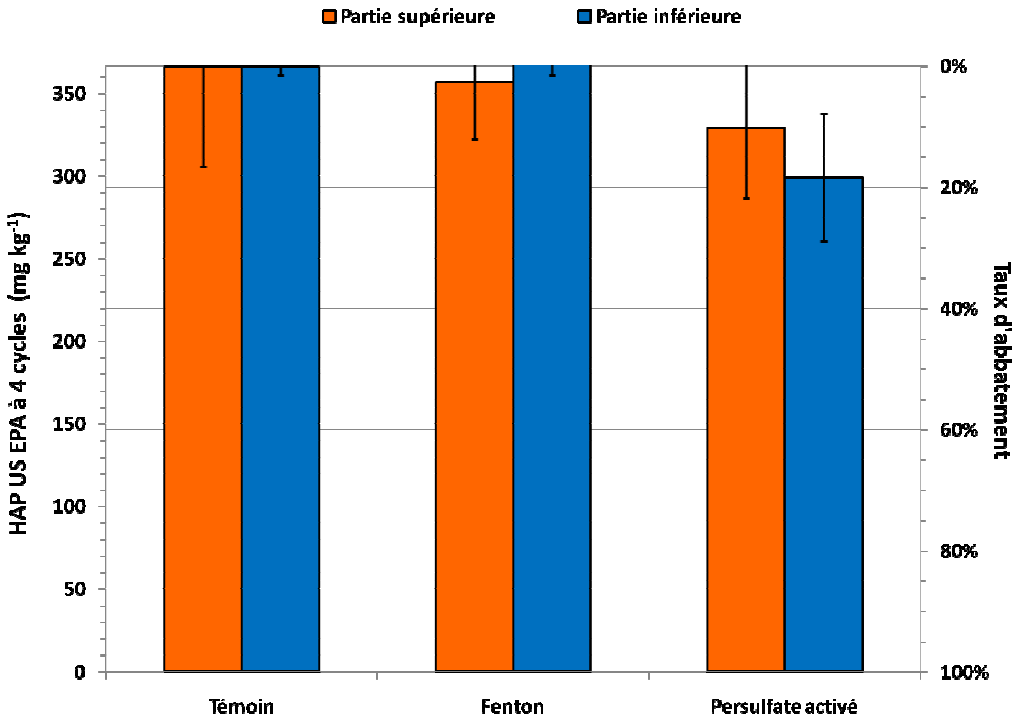
Annexe V-33 : Traitement de la terre TNM en colonne - HAP à 5/6 cycles



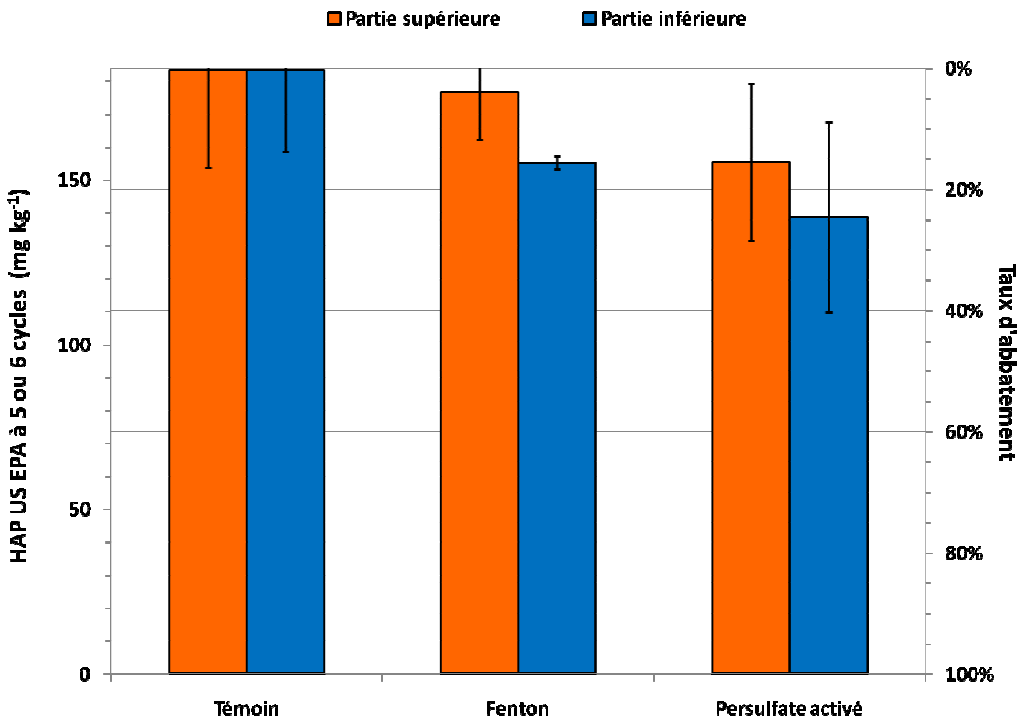
Annexe V-34 : Traitement de la terre TH en colonne - HAP à 2/3 cycles



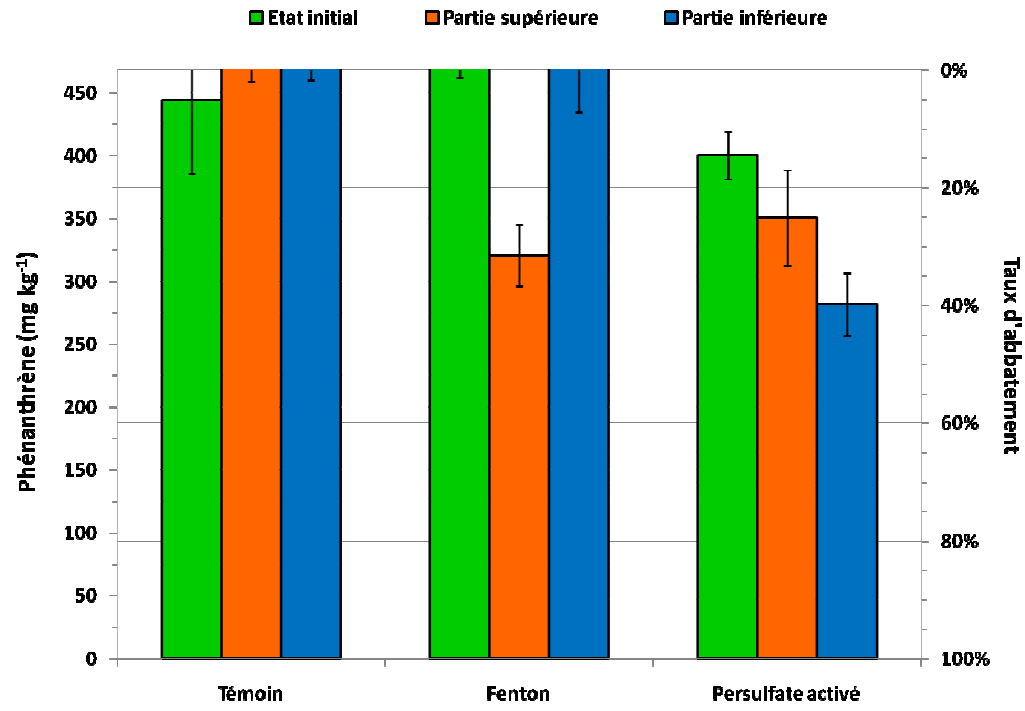
Annexe V-35 : Traitement de la terre TH en colonne - HAP à 4 cycles



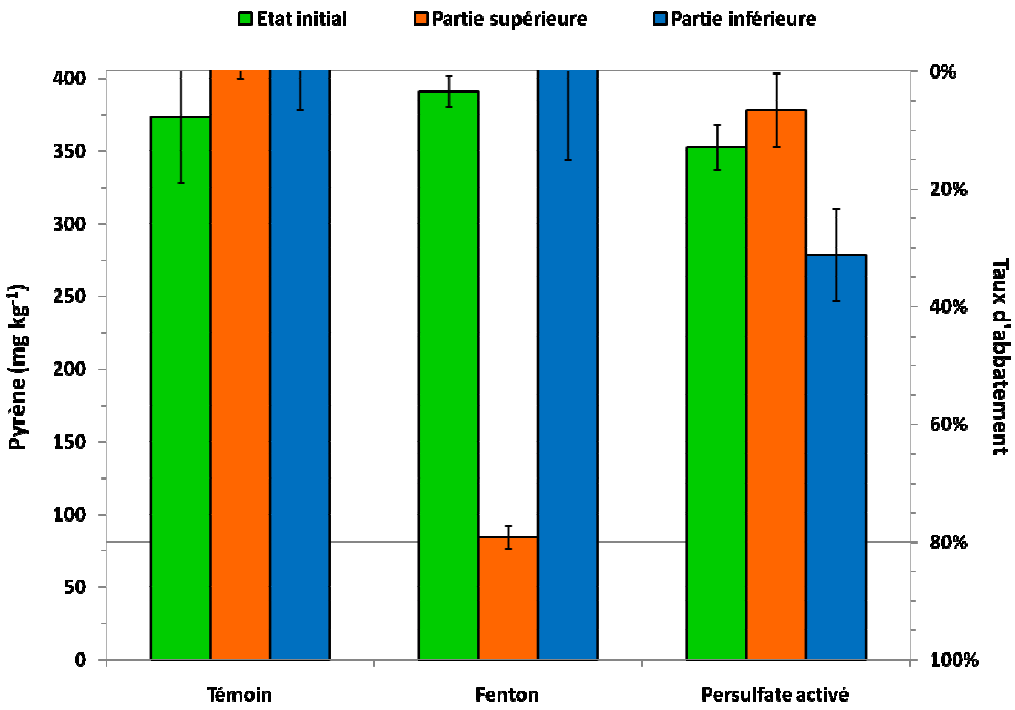
Annexe V-36 : Traitement de la terre TH en colonne - HAP à 5/6 cycles



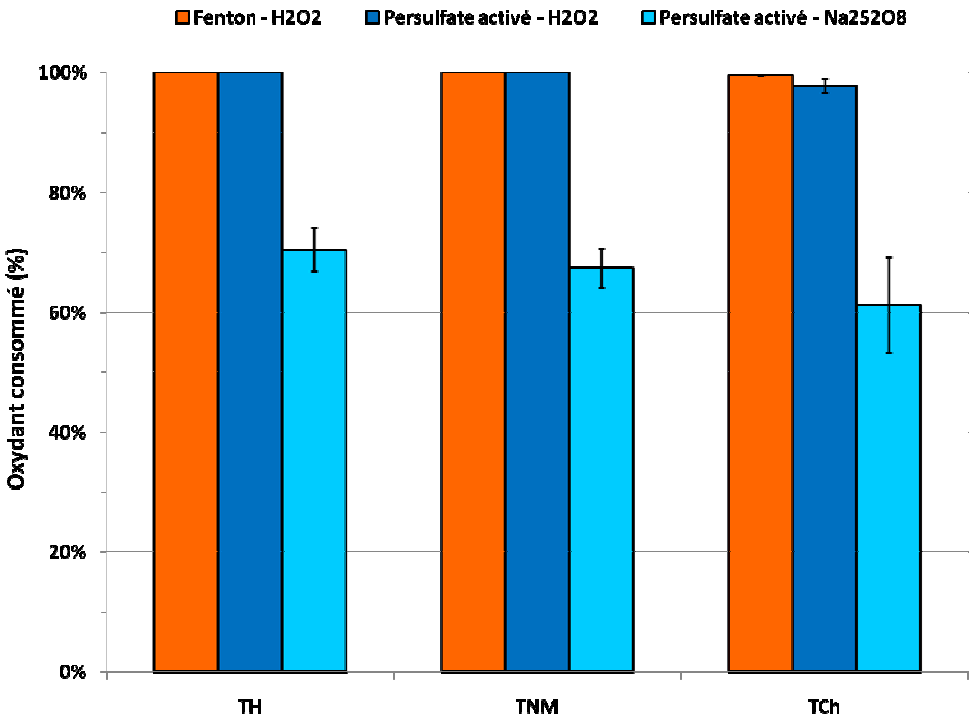
Annexe V-37 : Traitement de la terre TCh en colonne - Phénanthrène



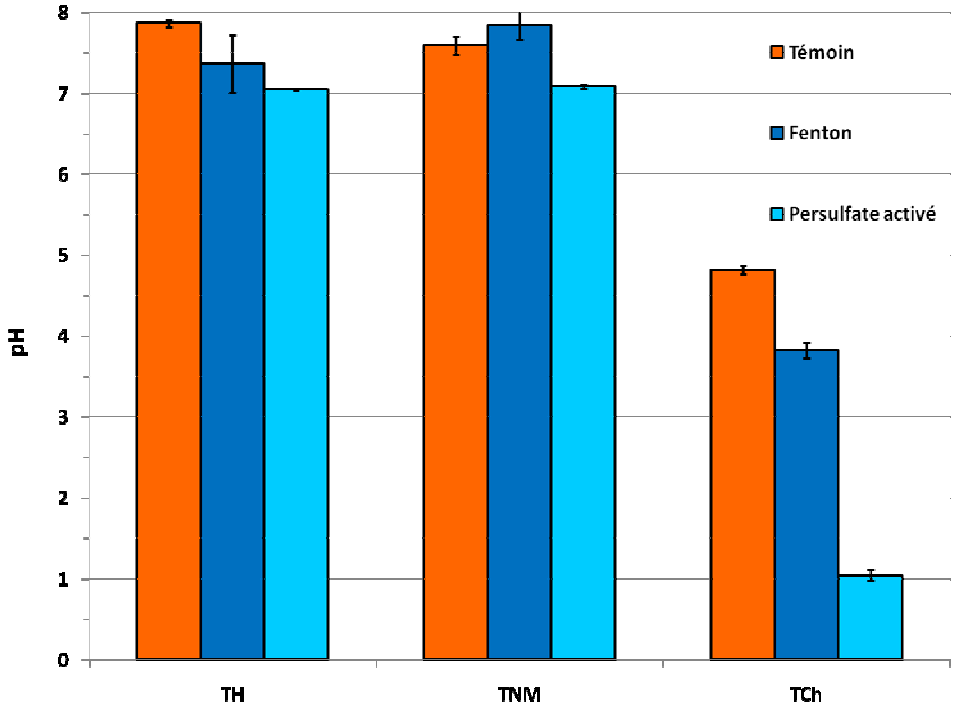
Annexe V-38 : Traitement de la terre TCh en colonne – Pyrène



Annexe V-39 : Oxydant consommé (%) lors du traitement en colonne

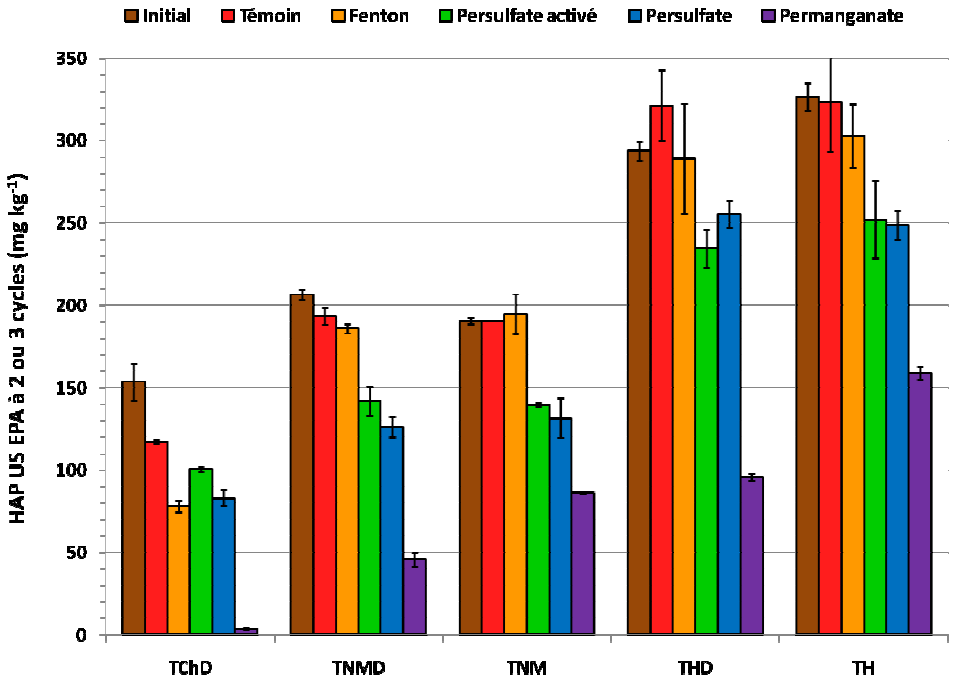


Annexe V-40 : pH du percolat après le traitement en colonne

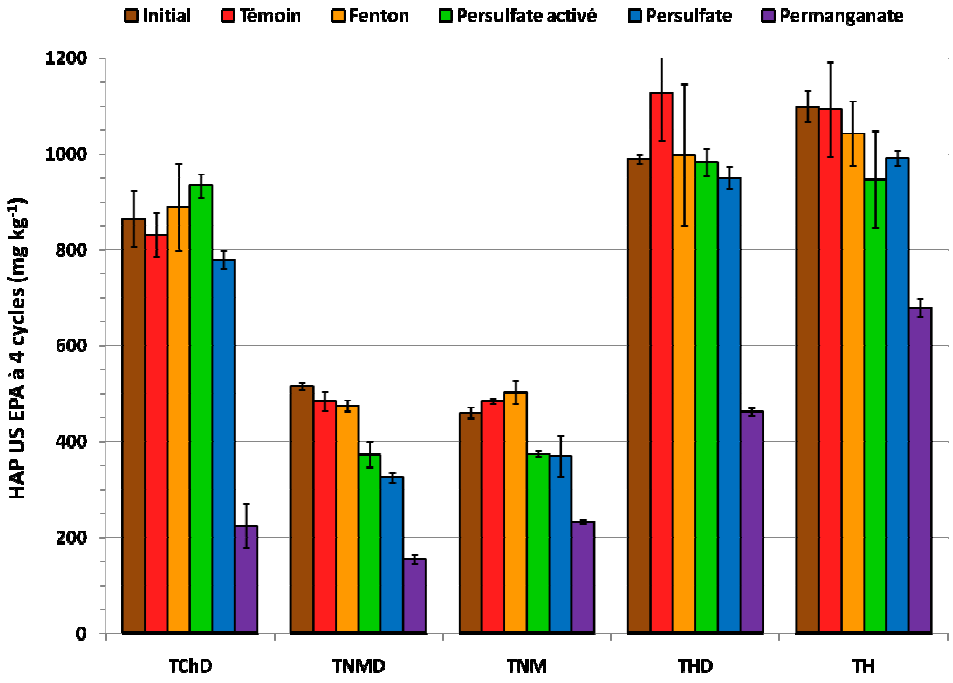


Etude approfondie de l'influence de la disponibilité des HAP vis-à-vis de l'oxydation (Chapitre V : 3)

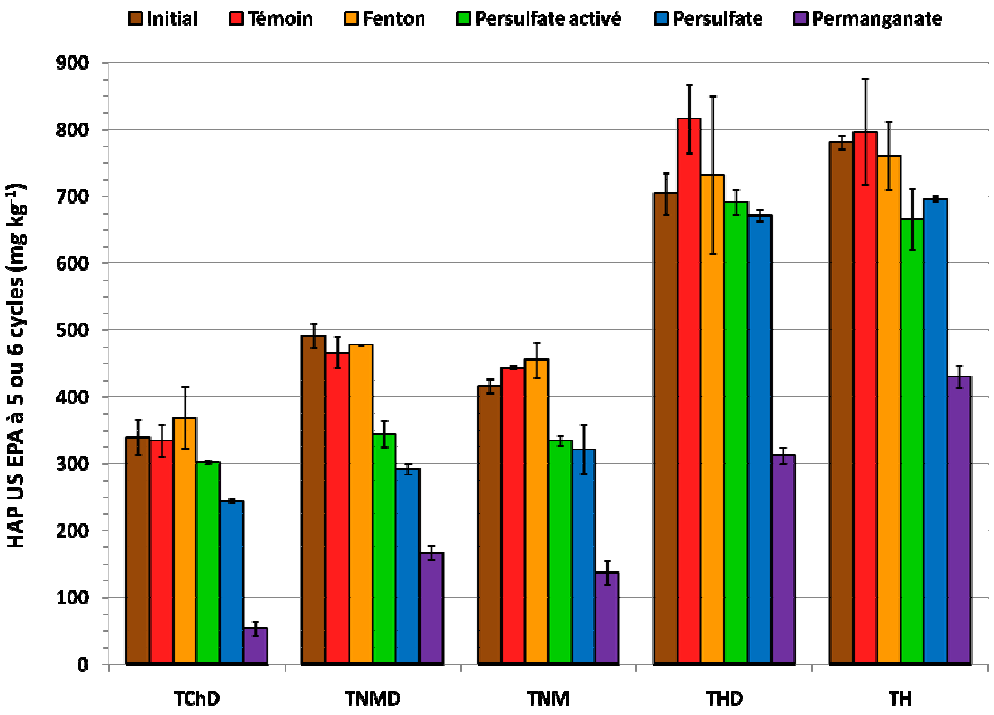
Annexe V-41 : Teneur en HAP US EPA à 2/3 cycles après traitement en réacteurs fermés



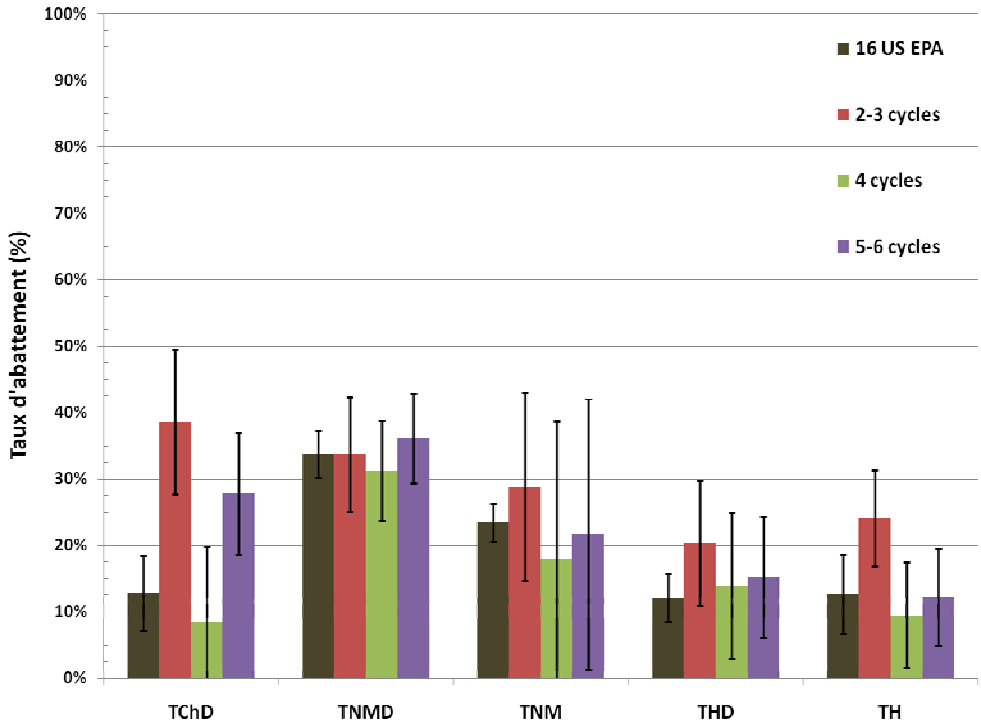
Annexe V-42 : Teneur en HAP US EPA à 4 cycles après traitement en réacteurs fermés



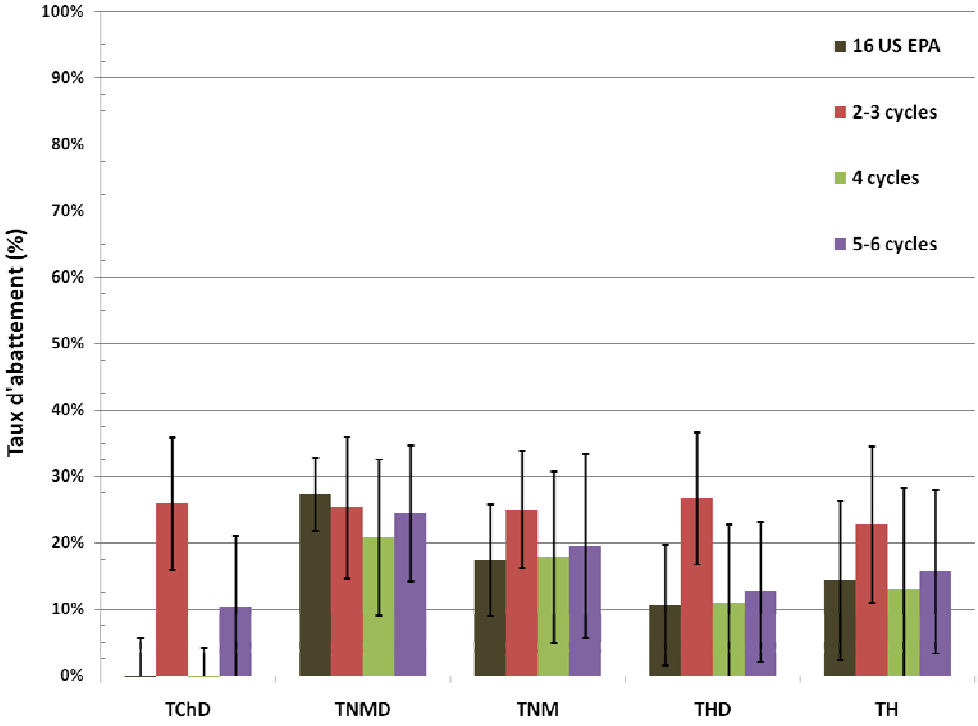
Annexe V-43 : Teneur en HAP US EPA à 5/6 cycles après traitement en réacteurs fermés



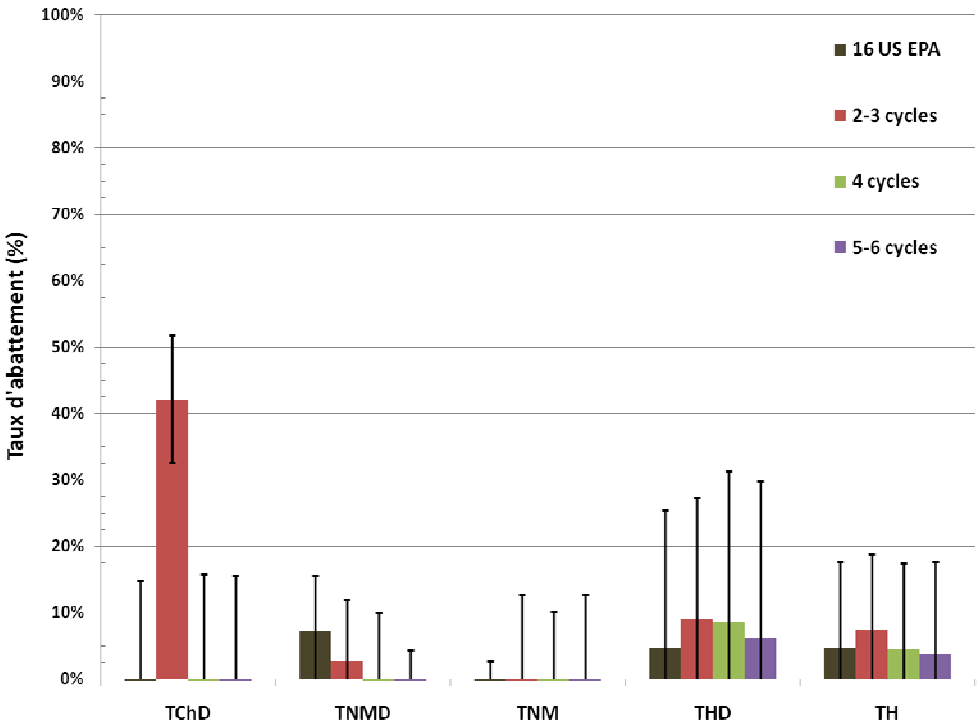
Annexe V-44 : Abattement (%) des différentes fractions de HAP après traitement au persulfate



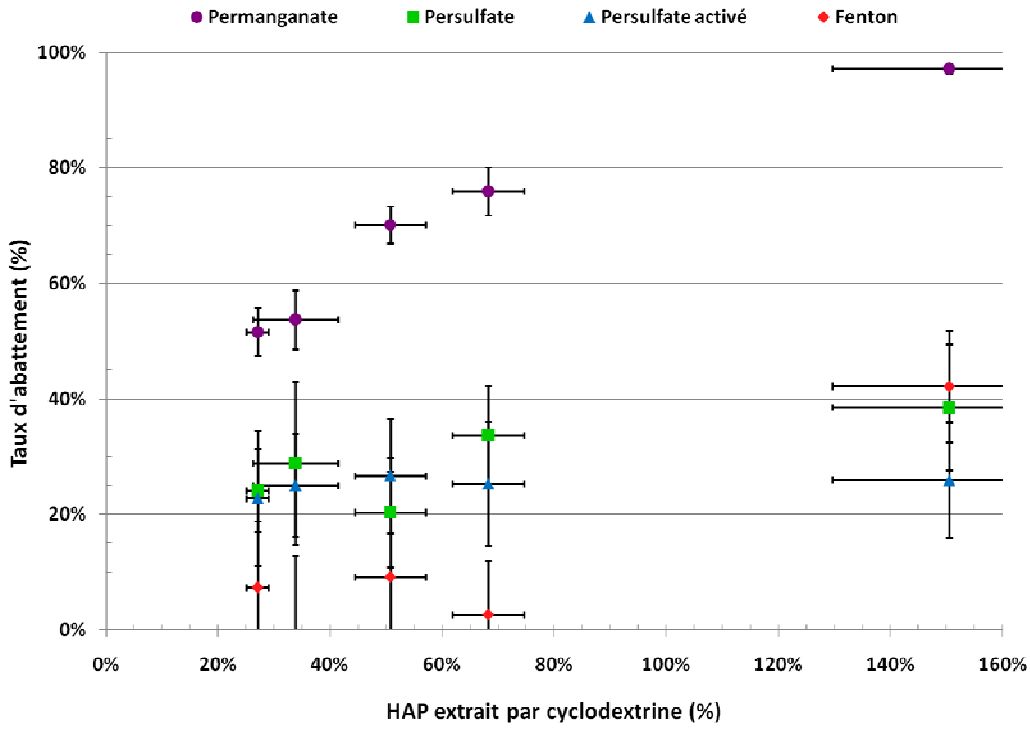
Annexe V-45 : Abattement (%) des différentes fractions de HAP après traitement au persulfate activé



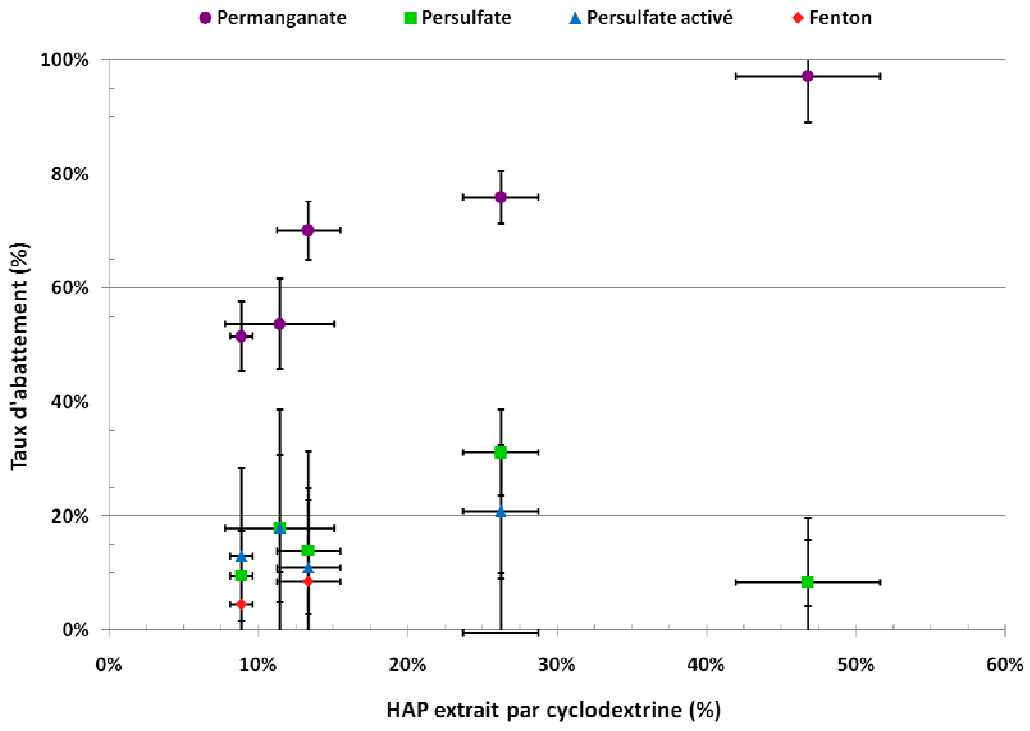
Annexe V-46 : Abattement (%) des différentes fractions de HAP après traitement au réactif de Fenton



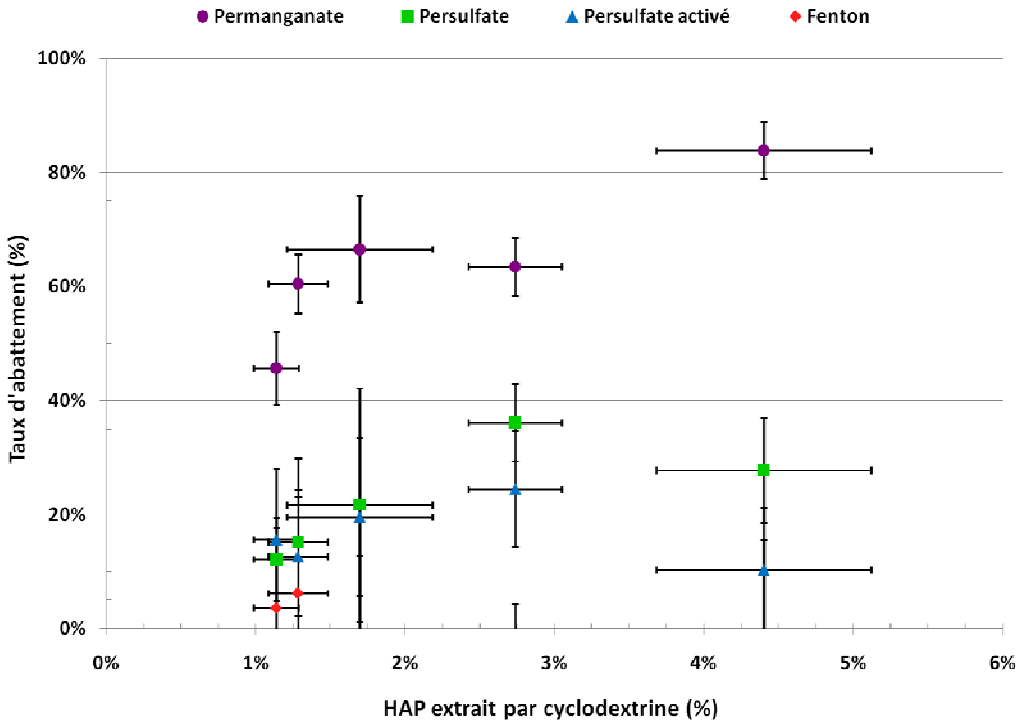
Annexe V-47 : Mise en relation du taux d'abattement et du taux d'extraction des HAP US EPA à 2 ou 3 cycles avec les différents oxydants



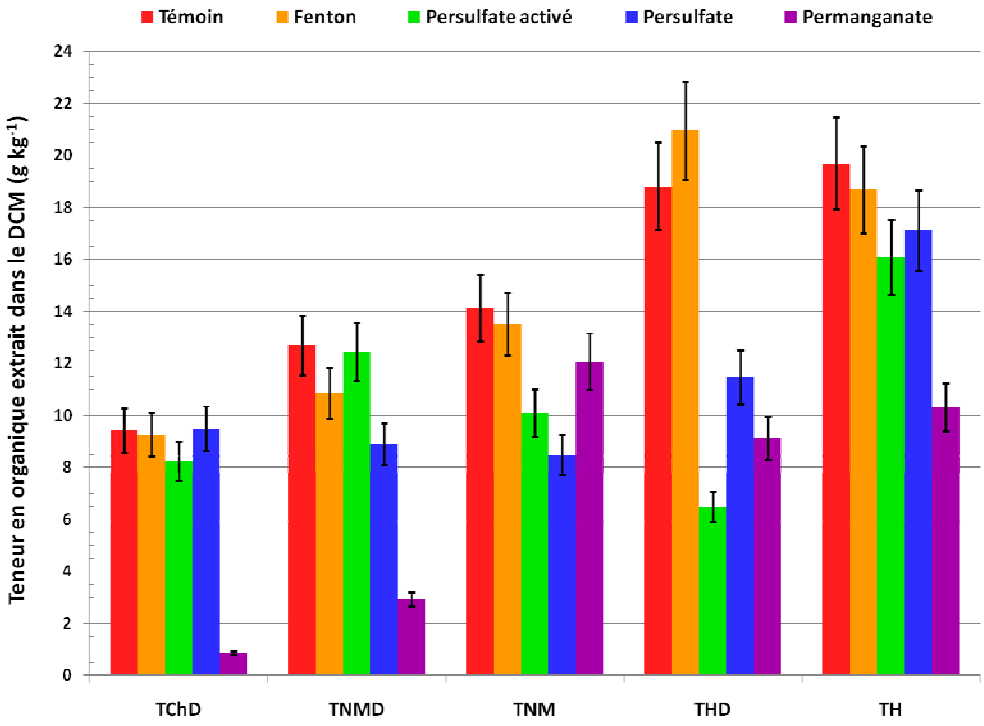
Annexe V-48 : Mise en relation du taux d'abattement et du taux d'extraction des HAP US EPA à 4 cycles avec les différents oxydants



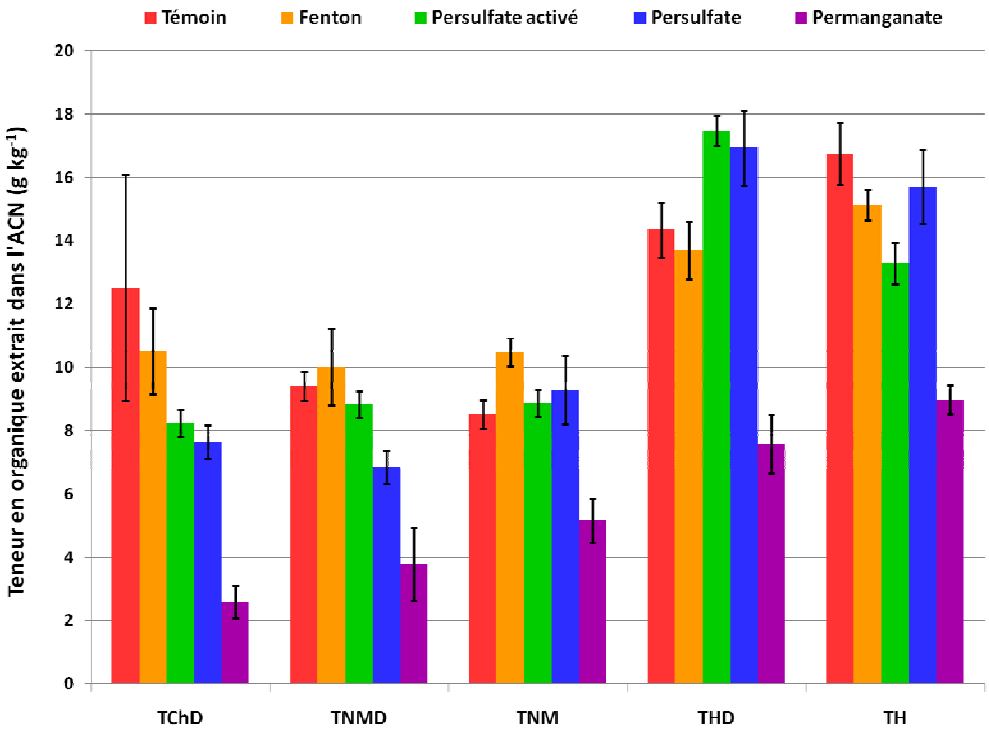
Annexe V-49 : Mise en relation du taux d'abattement et du taux d'extraction des HAP US EPA à 5 ou 6 cycles avec les différents oxydants



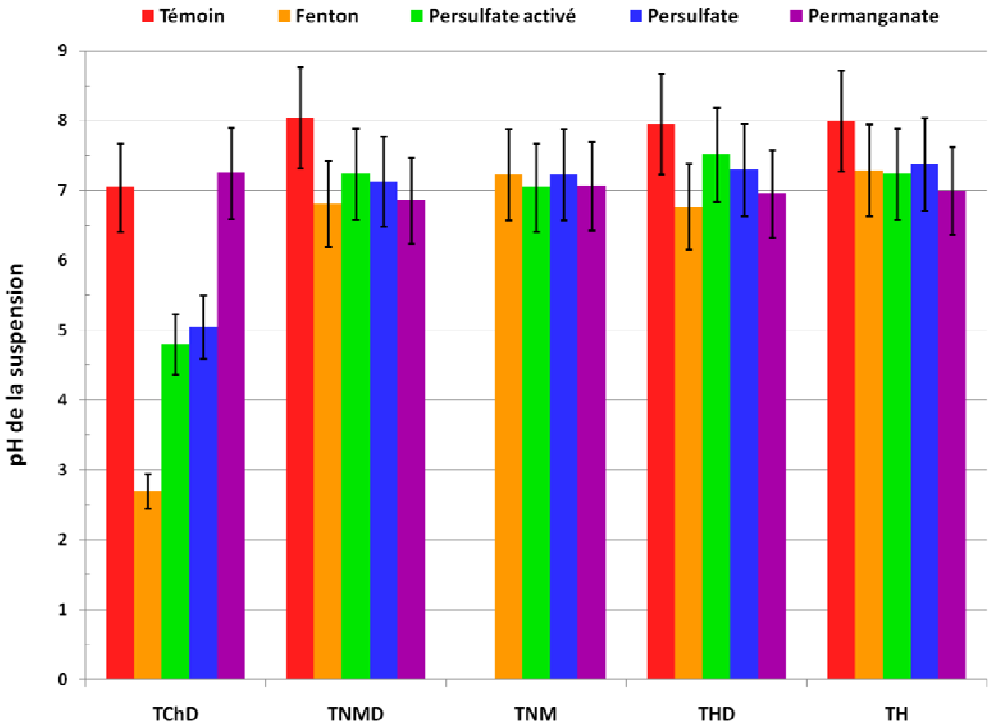
Annexe V-50 : Teneur en organique dans le DCM après extraction ASE en fonction du traitement



Annexe V-51 : Teneur en organique dans l'ACN après extraction ASE en fonction du traitement

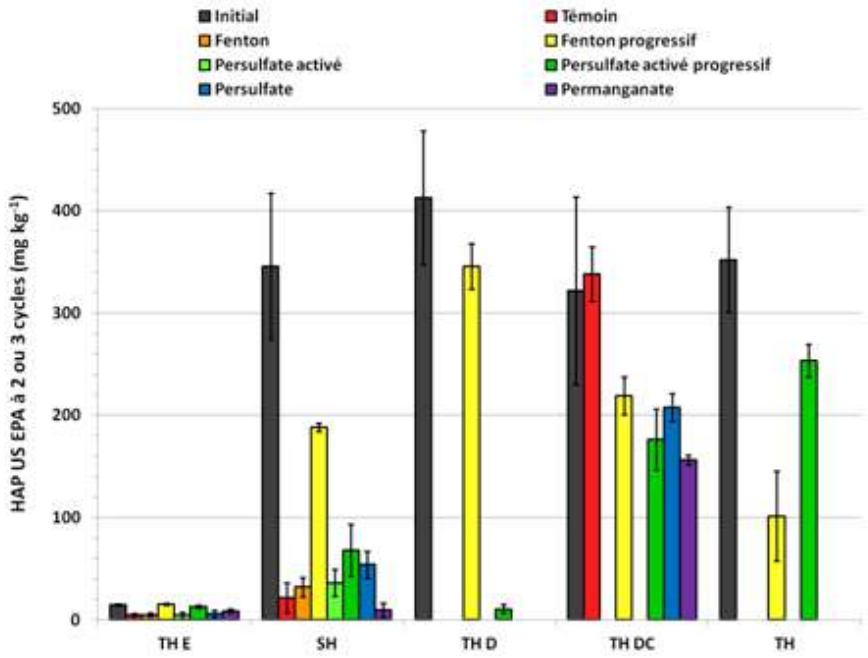


Annexe V-52 : pH de la suspension de la terre à la fin des différents traitements

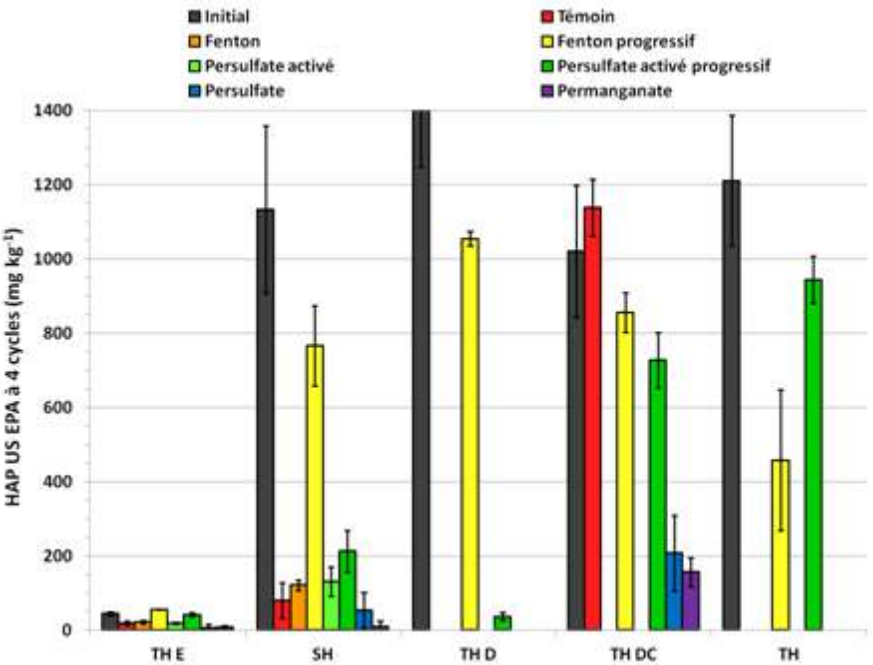


Comparaison de l'impact de différents facteurs limitants vis-à-vis de l'oxydation (Chapitre V : 4)

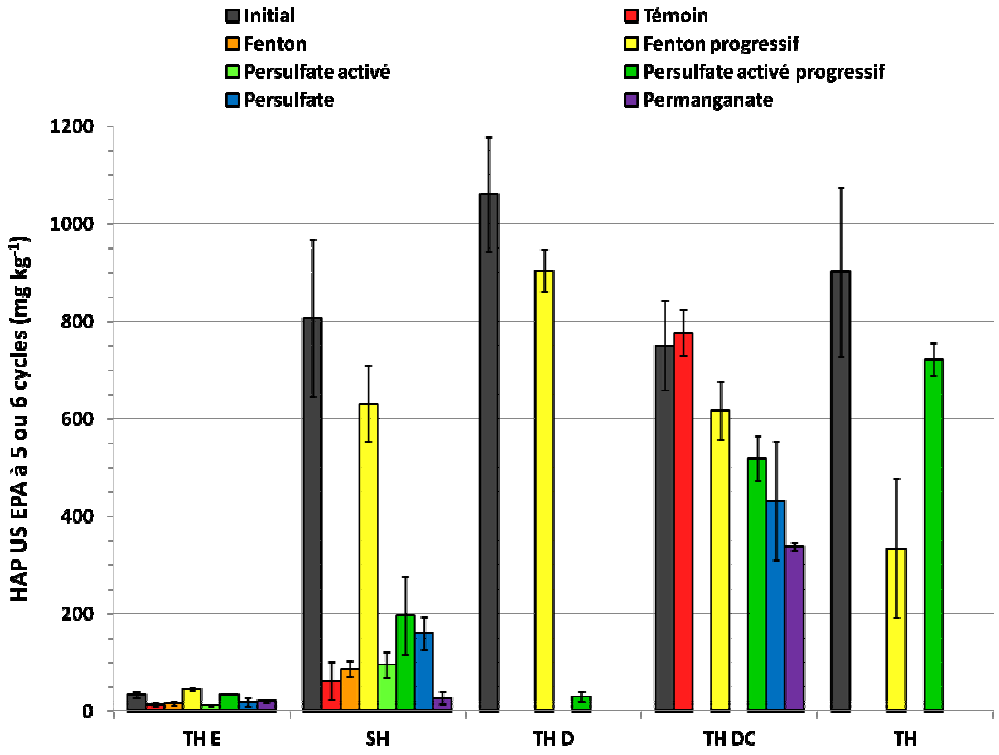
Annexe V-53 : Teneur en HAP US EPA à 2/3 cycles en fonction du traitement et de la terre, dérivée de TH



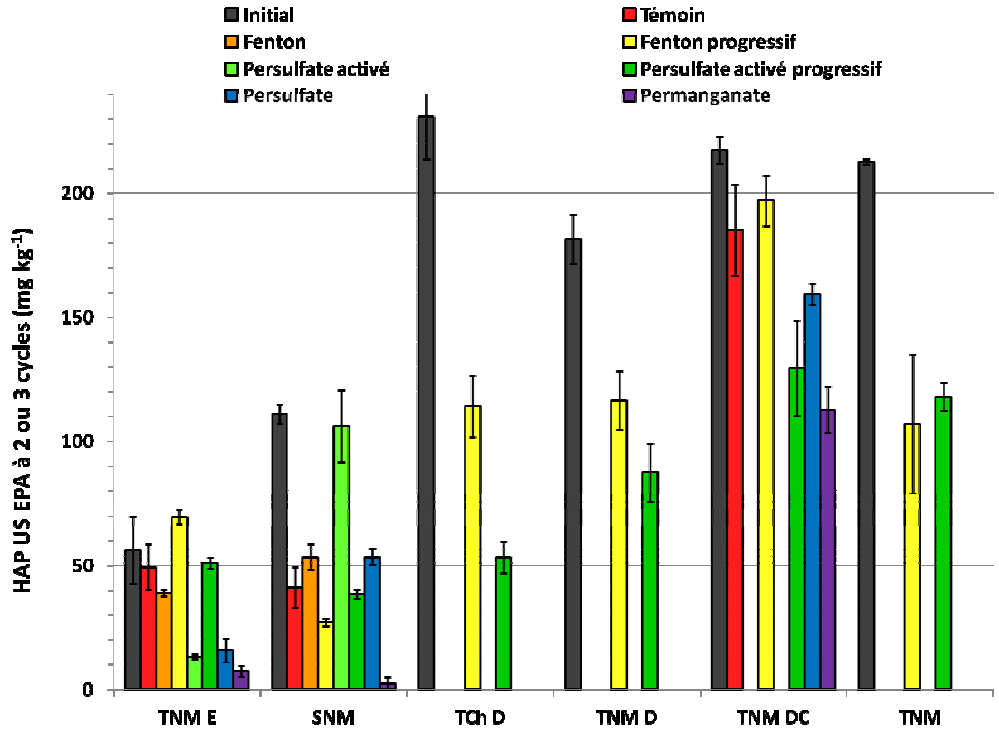
Annexe V-54 : Teneur en HAP US EPA à 4 cycles en fonction du traitement et de la terre, dérivée de TH



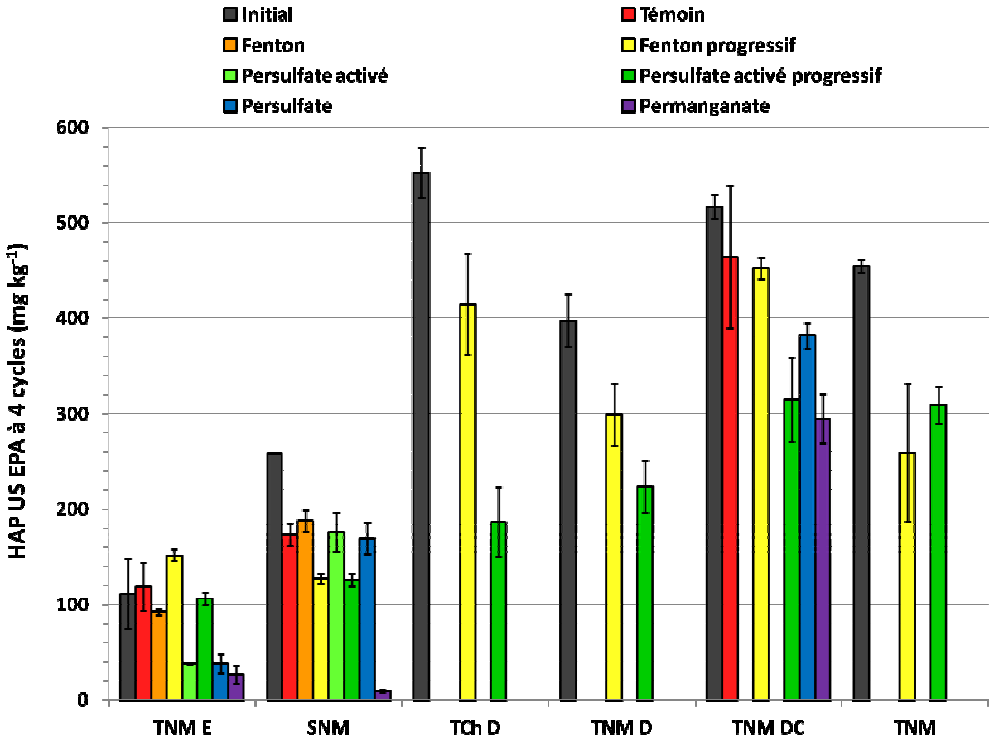
Annexe V-55 : Teneur en HAP US EPA à 5/6 cycles en fonction du traitement et de la terre, dérivée de TH



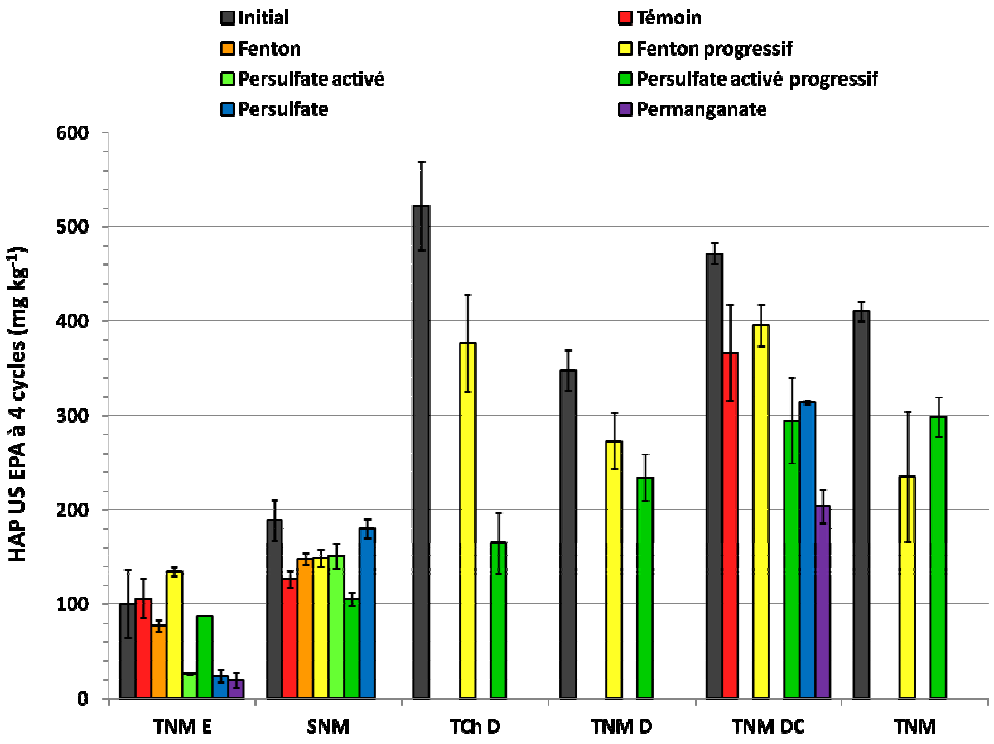
Annexe V-56 : Teneur en HAP US EPA à 2/3 cycles en fonction du traitement et de la terre, dérivée de TNM



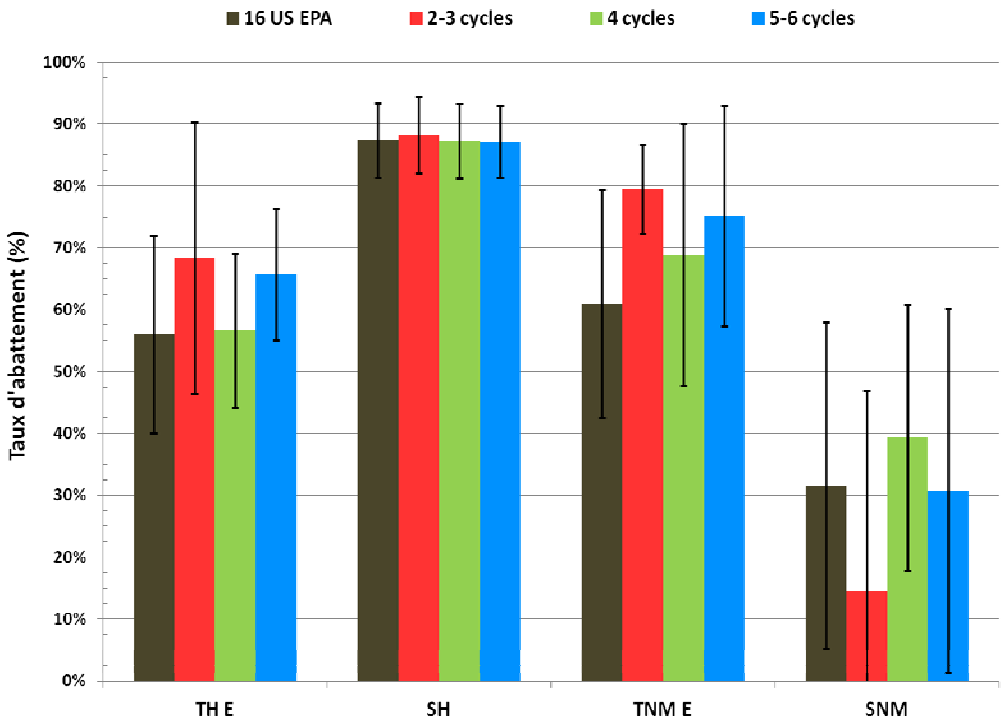
Annexe V-57 : Teneur en HAP US EPA à 4 cycles en fonction du traitement et de la terre, dérivée de TNM



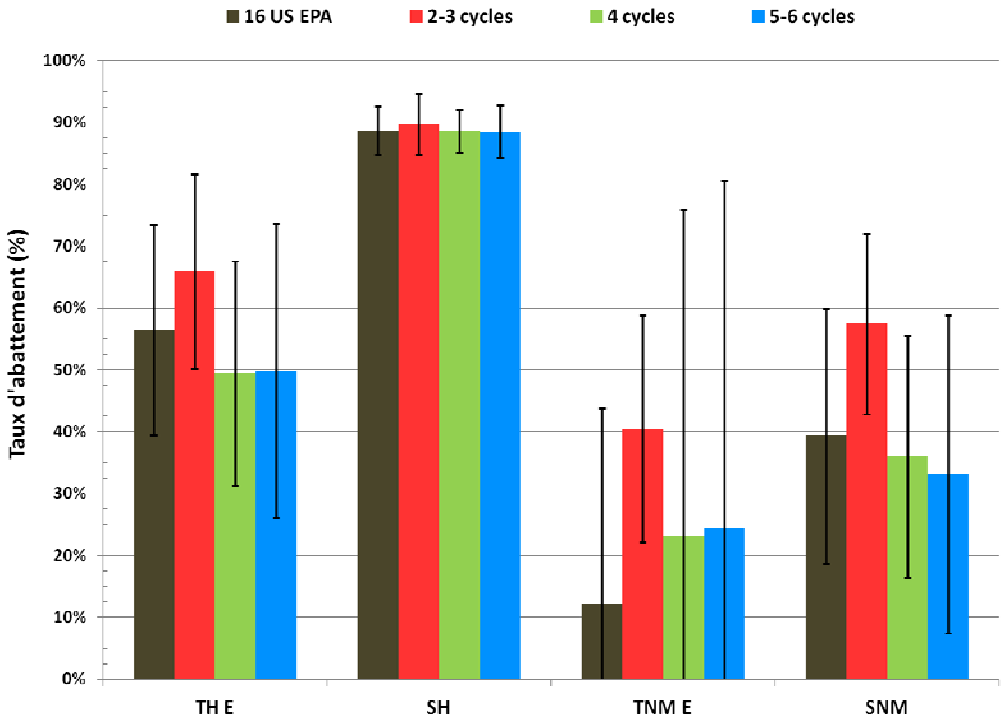
Annexe V-58 : Teneur en HAP US EPA à 5/6 cycles en fonction du traitement et de la terre, dérivée de TNM



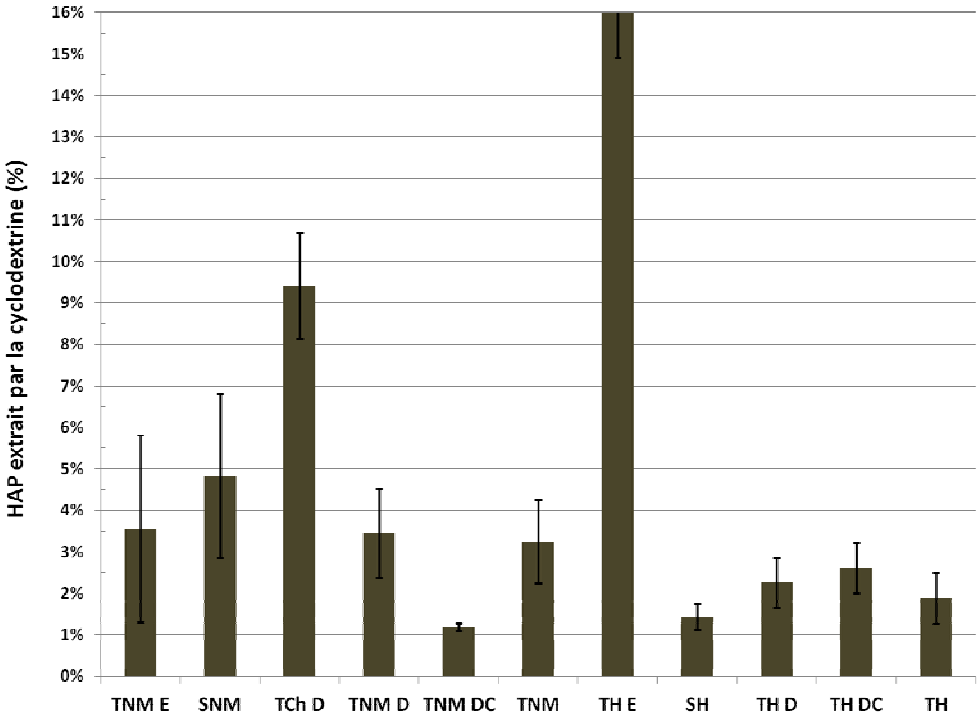
Annexe V-59 : Taux d'abattement obtenu avec le persulfate activé, en un seul ajout



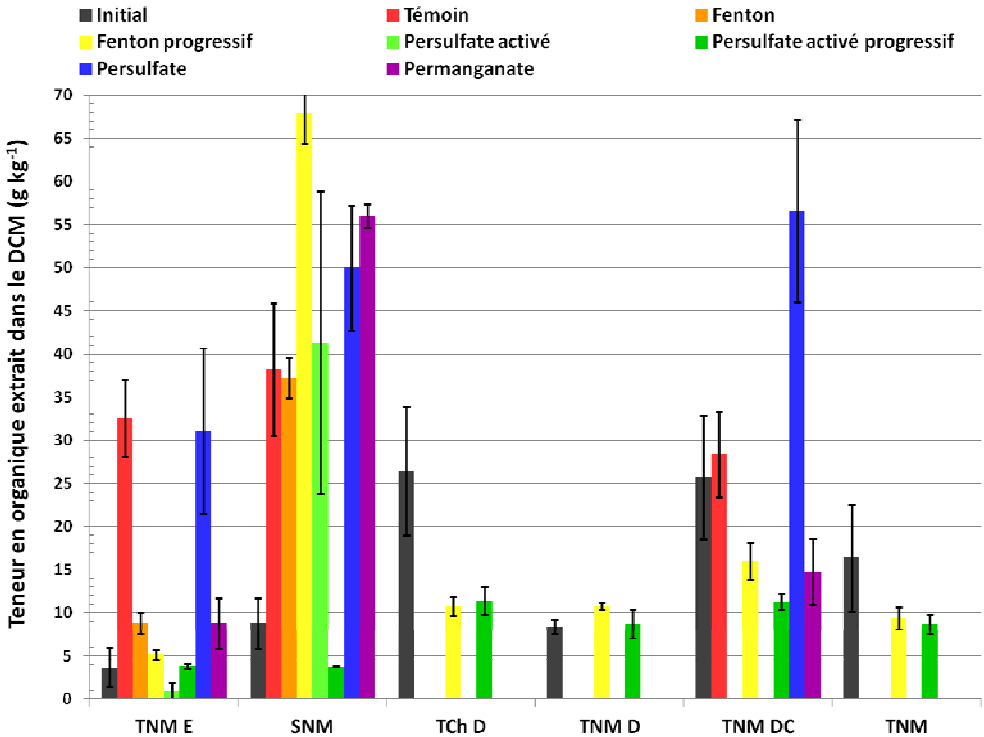
Annexe V-60 : Taux d'abattement obtenu avec le réactif de Fenton, en un seul ajout



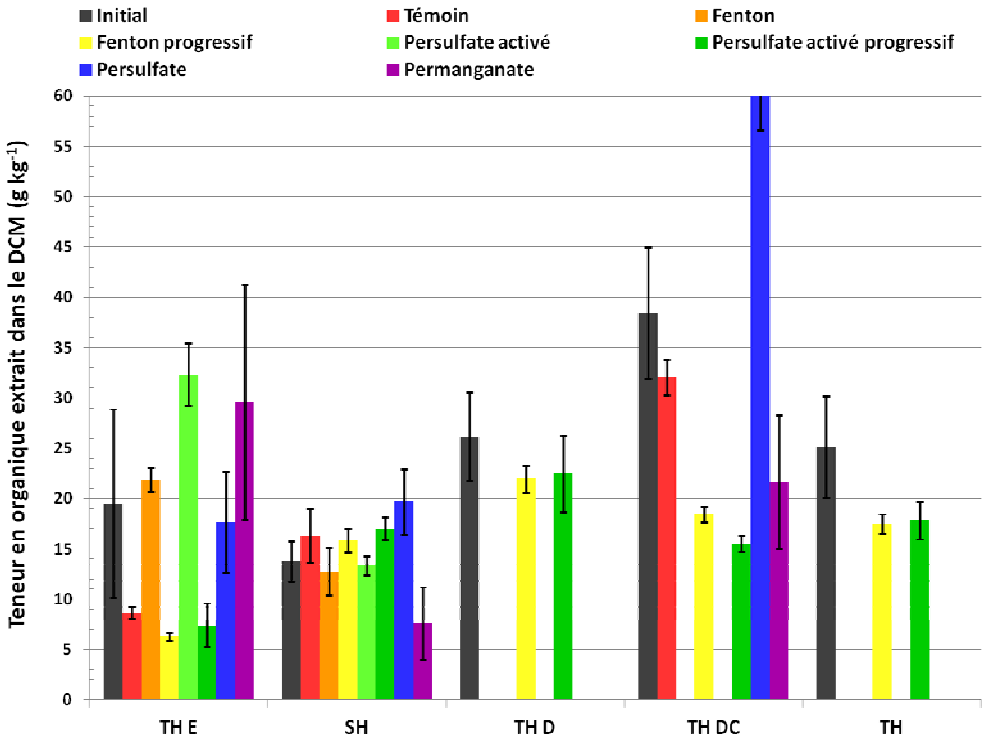
Annexe V-61 : Fraction de HAP extrait à la cyclodextrine (%)



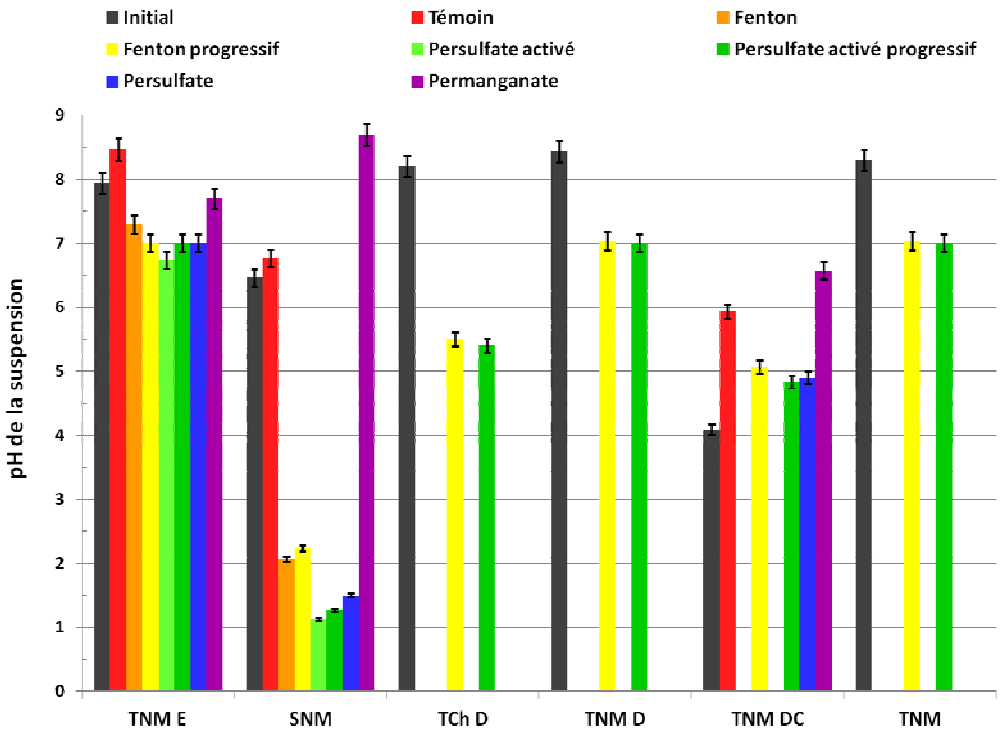
Annexe V-62 : Teneur en composés organiques extrait en fonction du traitement et de la terre, dérivée de TNM



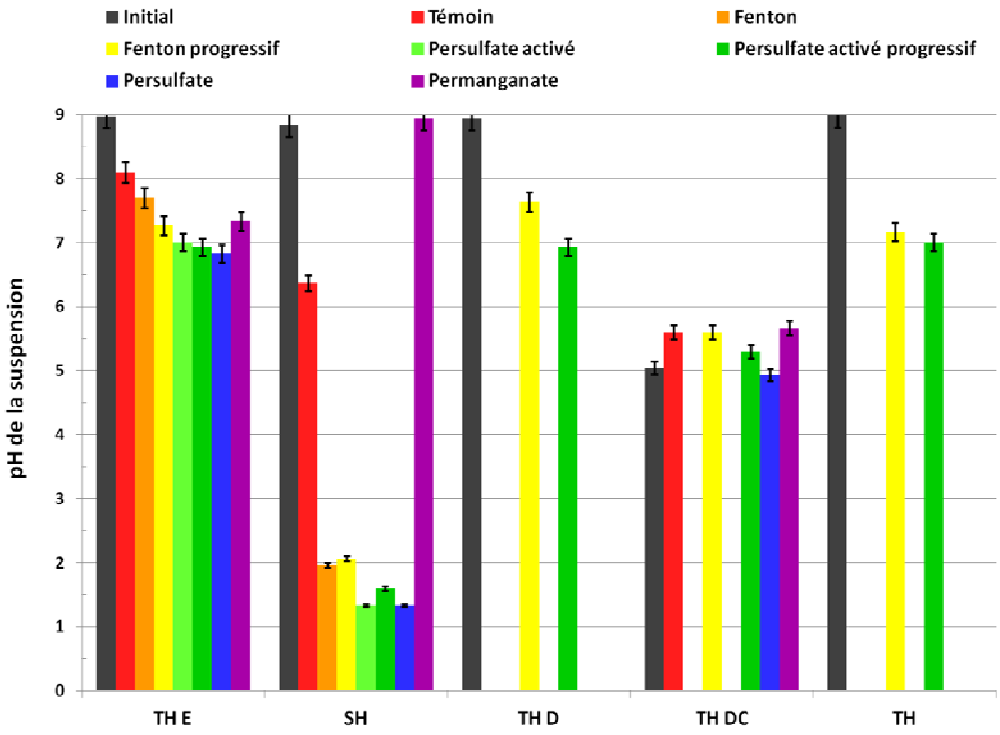
Annexe V-63 : Teneur en composés organiques extrait en fonction du traitement et de la terre, dérivée de TH



Annexe V-64 : pH de la suspension avant et après les différents traitements, avec les terres dérivées de TNM



Annexe V-65 : pH de la suspension avant et après les différents traitements, avec les terres dérivées de TH



Nancy-Université
INPL

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Maria Aurora FERNANDEZ, Professeur, INSA de Toulouse

Monsieur Pierre LE CLOIREC, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur LEMAIRE Julien

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. "

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 21 octobre 2011
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

La Vice-Présidente
du Conseil d'Administration de l'INPL
Christine MAIZARD

Pour le Président par délégation
Le Directeur Général des Services
de l'INPL
J.Y. RIVIERE

Institut National Polytechnique de Lorraine
inpl@inpl-nancy.fr | www.inpl-nancy.fr

2 av. de la Forêt de Haye - BP 3
54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex
FRANCE
Tél. : +33(0)3 83 59 59 59
Fax : +33(0)3 83 59 59 55

Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Résumé : Contrairement aux idées reçues, le sol est une ressource naturelle non renouvelable menacée. La réhabilitation des friches industrielles polluées aux HAP, toxiques et persistants, représente donc un enjeu majeur. Les techniques traditionnelles ne sont pas toujours très appropriées, c'est pourquoi ce travail vise à étudier la pertinence de l'oxydation chimique *in situ*, habituellement utilisé pour le traitement de nappes contaminées par des polluants moins récalcitrants (COHV, BTEX). Il s'inscrit dans le cadre du projet OXYSOL (ANR-PRECODD) destiné à construire une filière complète de traitement *in situ* et de refonctionnalisation. Ce travail a consisté à étudier et optimiser ces performances en travaillant avec la terre d'une ancienne cokerie. Ensuite, l'objectif a été de mettre en évidence les principaux paramètres limitants en utilisant différentes terres polluées contrastées. Tout d'abord, les expériences en systèmes fermés ont conduit à sélectionner les deux oxydants les plus adaptés: le réactif de Fenton et le persulfate activé. Ensuite, l'oxydation a été étudiée en systèmes ouverts de l'échelle du laboratoire à l'échelle pilote afin d'optimiser les conditions d'injection. Les résultats obtenus, comparables à ceux en systèmes fermés, ont mis en évidence le caractère très limitant de la faible disponibilité des HAP ainsi que l'existence d'une fraction impossible à atteindre (taux d'abattement inférieur à 50%). Enfin, les derniers résultats ont corroboré la relation entre l'âge de la pollution, la disponibilité des HAP et les performances de l'oxydation chimique. Par ailleurs, ils ont permis d'expliquer et hiérarchiser les effets limitants de différents paramètres (disponibilité des HAP, teneur en carbone organique, en carbonate, pH, structure des HAP et mode d'injection) en fonction de l'oxydant utilisé. Les recherches effectuées soulignent l'importance d'étudier les performances de l'oxydation chimique directement avec la terre prélevée sur le site pollué.

Mots-clés : hydrocarbures aromatiques polycycliques, friches industrielles, oxydation chimique *in situ*, systèmes fermés et ouverts multi-échelles, facteurs limitants, disponibilité.

Investigation on treatment by chemical oxidation for brownfield contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Abstract: Contrary to general belief, soil is a threatened nonrenewable natural resource. Consequently, the restoration of brownfields contaminated with PAHs, that are toxic and persistent contaminants, is a major challenge. Usual techniques are not always appropriate, so the aim of this work is to study the relevance of *in situ* chemical oxidation (ISCO), usually used for groundwater treatment contaminated with less recalcitrant pollutants (CVOCs, BTEX). It is a part of OXYSOL project aiming at the conception of a global treatment pathway including in situ remediation and soil construction. This work was to study and optimize oxidation efficiency with the soil of a former coking plant. Then, objective was to highlight main limiting factors using different contrasting soils. First, experiments were run in batch systems to select both most suitable oxidants: Fenton's reagent and activated persulfate. Then oxidation was performed in flow systems from the bench to the pilot scale in order to optimize injection parameters. Results, comparable to those obtained in batch systems, showed that oxidation efficiency was strongly limited because of low PAHs availability and highlighted presence of unavailable PAHs (degradation ratio lower than 50%). The last results confirmed the relationship between pollution aging, PAHs availability and chemical oxidation performance. Moreover, they help to understand and compare the influence of different limiting factors (PAHs availability, organic carbon content, carbonate content, pH, PAHs structure and injection method) depending on the oxidant. The research underlined the need to investigate chemical oxidation performance with soil samples collected from contaminated sites and not with spiked soils.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, brownfield, *in situ* chemical oxidation, multiscale batch and flow systems, limiting factors, availability.