



**HAL**  
open science

# Oxydation par les ferrates d'un sol contaminé par du DNAPL en condition saturée: conséquences sur les Composés Aromatiques Polycycliques (HAP et CAP Polaires): Expérimentations en batch et colonne

Clotilde Johansson

► **To cite this version:**

Clotilde Johansson. Oxydation par les ferrates d'un sol contaminé par du DNAPL en condition saturée: conséquences sur les Composés Aromatiques Polycycliques (HAP et CAP Polaires): Expérimentations en batch et colonne. Géochimie. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT: 2019LORR0244 . tel-02555896

**HAL Id: tel-02555896**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02555896>**

Submitted on 27 Apr 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux UMR 7360  
Laboratoire GeoRessources UMR 7359  
CNRS – Université de Lorraine



École doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources Naturelles (SIRENA)



## Thèse



Présentée en vue de l'obtention du titre de  
Docteur de l'Université de Lorraine en Géosciences



# Oxydation par les ferrates d'un sol contaminé par du DNAPL en condition saturée : conséquences sur les Composés Aromatiques Polycycliques (HAP et CAP Polaires) Expérimentations en batch et colonne

**Clotilde JOHANSSON**

Soutenance publique le 13 décembre 2019 devant le jury :

<b>Béatrice BECHET</b> <i>Directrice de l'Institut de Recherche en Science et Technologie de la Ville (IRSTV) - IFSTTAR Nantes</i>	Rapportrice
<b>Khalil HANNA</b> <i>Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie (ENSC) de Rennes</i>	Rapporteur
<b>Laurence HAUCHE-BELKESSAM</b> <i>Attachée Scientifique de l'Institut Scientifique des Services Publics (ISSEP), Belgique</i>	Examinatrice
<b>Isabelle LE HECHO</b> <i>Maître de Conférences, HDR, Université de Pau et des Pays de l'Adour</i>	Examinatrice
<b>Thierry PIGOT</b> <i>Professeur, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, Université de Pau et des Pays de l'Adour</i>	Examinateur
<b>Marie-Odile SIMONNOT</b> <i>Professeure, Directrice du pôle scientifique EMPP, Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (LRGP), Université de Lorraine</i>	Examinatrice
<b>Pierre FAURE</b> <i>Directeur de Recherche CNRS, LIEC, Université de Lorraine</i>	Directeur de thèse
<b>Philippe BATAILLARD</b> <i>Chef de Projet, PhD, Bureau des Recherches Géologiques et Minières (BRGM)</i>	Co-directeur de thèse
<b>Stéfan COLOMBANO</b> <i>Chef de Projet, PhD, Bureau des Recherches Géologiques et Minières (BRGM)</i>	Invité
<b>Antoine JOUBERT</b> <i>Responsable Scientifique chez SERPOL, PhD</i>	Invité
<b>Catherine LORGEUX</b> <i>IR CNRS, GeoRessources, Université de Lorraine</i>	Invitée



# PRÉAMBULE

Ce travail de thèse a été financé par l'Association Nationale pour la Recherche et la Technologie (**ANRT**) sous l'égide d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (**CIFRE**) signée avec la société **SERPOL**.

La thèse s'est déroulée en partenariat avec plusieurs entités : le Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (**LIEC-CNRS-UL**), le laboratoire GeoRessources (**GeoRessources-CNRS-UL**) et le Bureau des Recherches Géologiques et Minières (**BRGM**), sous la tutelle de l'Université de Lorraine (**UL**) et de l'école doctorale SIRENa : Sciences et Ingénierie des Ressources Naturelles.

**SERPOL** est une société spécialisée dans la dépollution des sites, sols, et nappes, la gestion des déchets dangereux (ex. l'amiante) et des installations de stockage de ces déchets. Filiale du groupe SERFIM, **SERPOL** est pionnière en France des métiers de la dépollution.

Le **LIEC** est une unité mixte de recherche qui vise à améliorer les connaissances sur le fonctionnement des écosystèmes terrestres fortement perturbés par l'Homme en vue de leur réhabilitation.

**GeoRessources** est une unité mixte de recherche qui couvre le champ des ressources géologiques, de leur exploration à leur exploitation, en passant par les étapes du traitement et de la valorisation, et de ses impacts sur la société.

L'EPIC **BRGM** (Etablissement Public à caractère Industriel et Commercial du Bureau des Recherches Géologiques et Minières) est un établissement de recherche et d'expertise dans les domaines des Sciences de la Terre pour gérer les ressources et les risques du sol et du sous-sol.

Cette Thèse fait partie du projet de recherche **BIOXYVAL**, financé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (**ADEME**), en collaboration entre le Cluster Ecopôle Lorrain et de nombreux acteurs industriels/académiques pour répondre à l'Appel à Manifestation d'Intérêt "Solutions innovantes de traitement environnemental et valorisation des sites et sédiments" (2014). L'objectif de ce projet est d'interconnecter des technologies émergentes dans le but de **développer une gestion intégrée de friches industrielles polluées par des substances chimiques complexes à fort impact en composés organiques**.

Ce travail a été soutenu par **ARCELOR-MITTAL** via la mise à disposition de parcelles sur l'un de leur site (ancienne cokerie en Lorraine), site du réseau **SAFIR**, où DNAPL, sols et eaux polluées ont pu être prélevés pour mener les expériences à bon terme. **ARCELOR-MITTAL** nous a également fourni les informations à sa disposition concernant le site.

La Thèse se positionne également au sein du **Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles (GISFI)**. Ce groupement est dédié à l'acquisition de connaissances autour des sites et sols dégradés en vue de leur requalification.

Par la collaboration menée entre le **LIEC** et **GeoRessources**, ce travail s'inscrit également dans le pôle **OTELo**. Il regroupe différents laboratoires dont l'objectif est d'apporter davantage de connaissances au sein de thématiques orientées vers les ressources minérales et énergétiques, le cycle des ressources et le stockage des déchets en milieu géologique profond, l'hydromécanique, l'aménagement du sol et du sous-sol, la gestion environnementale des ressources en sols, en eau, l'écotoxicologie et la biodiversité.



## REMERCIEMENTS

Comme énoncé dans le préambule, cette thèse CIFRE a vu le jour grâce au projet de Recherche BIOXYVAL. Je tiens à en remercier tous les acteurs : l'Association Nationale de Recherche et de la Technologie (ANRT) et l'ADEME pour leur aide financière à la mise en place de la thèse et du projet, ArcelorMittal pour la mise à disposition du site pilote, des matrices polluées et des différents rapports sur l'état des lieux (la ré-ouverture du site a été le déclencheur du début de mon contrat, merci), ainsi que le consortium BIOXYVAL dont les nombreuses réunions m'ont beaucoup appris tant sur la gestion de projet (à plusieurs acteurs), la gestion de "crises" et tout simplement la façon d'aborder les discussions et problèmes ensemble. Je remercie particulièrement chaque collègue académique et confrère industriel, pour votre bienveillance et les nombreuses discussions très intéressantes que nous avons pu échanger. Participer à ce projet a été enrichissant sur tous les plans.

Je remercie évidemment SERPOL de m'avoir choisie comme représentante de la société dans ce projet de thèse, ainsi que les partenaires et laboratoires d'accueil, directeur et co-directeur de thèse du LIEC, du BRGM et de GeoRessources, je reviendrai en détail sur ces remerciements un peu plus loin.

Un grand merci également à l'Université de Lorraine et à l'école doctorale RP2E, nouvellement devenue SIRENA, dont les apprentissages m'ont ouvert de nouveaux horizons.

De l'alpha, passons directement à l'oméga, avec le dernier jour officiel de ma thèse : la soutenance ! Je souhaite témoigner toute ma gratitude aux membres du jury : aux rapporteurs **Béatrice Béchet** et **Khalil Hanna** pour votre travail de qualité et vos retours constructifs sur mon manuscrit ; ainsi qu'aux examinateurs **Laurence Haouche-Belkessam**, **Isabelle Le Hecho**, et **Thierry Pigot**, également membre de mon comité de pilotage et dont le regard extérieur ainsi que les nombreux échanges concernant les ferrates ont été très bénéfiques à la qualité de mon travail ; ainsi qu'à la directrice du jury **Marie-Odile Simonnot**, en particulier pour avoir accepté la demande très tardive d'intégrer mon jury de thèse, et pour son efficacité au gré des péripéties de la soutenance. Un grand merci, chers membres du jury, d'avoir assisté à ma présentation malgré les grèves de transport et les problèmes de connexion de la visio-conférence, et de m'avoir offert une discussion des plus intéressantes.

La thèse dont vous vous apprêtez à lire des extraits rassemble le travail de nombreuses équipes avec lesquelles j'ai échangé au cours de ces 3 années. Je peux d'ailleurs en profiter pour remercier le lecteur de l'intérêt qu'il porte à nos travaux de recherche.

Concernant les collaborations "pour analyses", je souhaite adresser mes sincères remerciements à **Mustapha Abdelmoula** pour ton aide précieuse dans la réalisation et l'interprétation des analyses Mössbauer, ces discussions étaient très intéressantes ; à **Renaud Gley** pour ta formation et ton aide à l'interprétation des mesures DRX ; à **Hervé Marmier** pour les mesures d'ICP-OES et COT/CIT ; à **Christophe Morlot** pour ton aide et ta bonne humeur lors de nos essais improbables en tomographie, j'ai particulièrement apprécié l'esprit de recherche et la possibilité de tester différentes options pour parfaire le signal, merci ! ; à l'équipe de CETRAHE – Université d'Orléans Polytech avec **Audrey Guirimand-Dufour**, **Nevila Jozja** et **Christian Defarge**, un grand merci à vous de m'avoir accueillie dans vos locaux et de m'avoir formée pour l'emploi du spectro-fluo 3D. Nous avons eu des échanges réguliers lors de mes travaux sur Orléans, j'aurais souhaité pouvoir en apprendre davantage ! C'est une technique très intéressante.

Un grand merci également à **Gilles Bessaque** (GeoRessources) et à **Vincent Sautereau** (prestataire du BRGM), vous qui m'avez aidé à adapter/créer du matériel spécialement pour mes expérimentations. J'ai beaucoup apprécié vous apporter des "cahiers des charges" un peu farfelus et échanger par la suite, votre expertise permettant toujours d'aboutir à des solutions fonctionnelles ! Je tiens également en grande estime le fait que vous m'avez laissé manipuler certains de vos outils pour concevoir moi-même quelques pièces ! Un vrai plaisir !

A mes lointains collègues de SERPOL

Je n'ai en définitive passé que très peu de temps durant ces trois années au sein de l'entreprise SERPOL, les deux premières semaines pour me familiariser avec les équipes et le projet BIOXYVAL, puis essentiellement quelques retours lors des fêtes de Noël, des anniversaires et autres sorties que la société organisait. J'y ai eu mon bizutage, en bonne et due forme, mais également des contacts et échanges de qualité avec tous les membres de la boîte, toutes agences et "grades" confondus. Chaque retour était un plaisir !

Un grand merci à l'ensemble des collègues pour ces bons moments passés ensemble et pour votre accueil toujours chaleureux !

Je remercie particulièrement **Pamela**, la première Serpolienne que j'ai rencontrée et la première également à m'avoir proposée d'aller boire un verre en fin de journée pour mieux se connaître ! Merci Pam, tu m'as vraiment fait me sentir accueillie à chaque fois que je revenais à l'agence ! Et tu as été d'une grande aide lors de mes diverses commandes de billets de train (pour ces trains je peux également remercier chaleureusement **Sylvie**, **Amani** et **Laurence**) ! De même, je dois un grand merci à **Alice** pour tes conseils, ton aide dans la gestion continue des papiers administratifs importants, et ta patience lors de mes avalanches de questions ! Merci également à **Céline**, qui m'a aidée dans mon travail de propagande (un faire-part, un article de presse...) et dont la bonne humeur et le pétillant ont été les bienvenus dans mes heures de fin de thèse ! Merci à **Pascal**, **Romain**, **Marc**, **Pamela**, **Céline**, **Vincent**, **Sylvie**, **Patrick**, **Stéphane**, **Julien**, **Antoine** pour vos encouragements pour ma soutenance !

Je souhaite remercier **Alain Dumestre** de m'avoir fait intégrer la maison SERPOL pour ce projet de thèse, et merci pour le répit de 3 mois, je suis en accord avec vos valeurs, c'était une belle expérience.

Enfin, tous mes remerciements vont à **Antoine Joubert**, mon encadrant au sein de SERPOL, pour ces trois belles années d'échanges. Je me souviens de notre première entrevue, où j'étais venue à l'agence pour un entretien, alors que deux jours plus tôt tu m'avais envoyé un mail pour annuler le rendez-vous car le projet n'avancait pas (mail que je n'avais pas vu). Je me souviens que cette entrevue a été décisive : on a tout simplement eu envie de travailler ensemble. J'ai beaucoup apprécié ta franchise (je l'ai un peu subie aussi, mais c'était instructif), sans parler de ta concision à l'extrême ! Avoue que tu jouais un peu avec mes nerfs parfois, moi qui aime les dissertations. Si je devais écrire ces remerciements à ta manière ce serait « Merci. » et on passe à la suite. Mais ce n'est pas mon style, alors je développe encore un peu ma foi. Merci pour tes nombreux conseils et enseignements, merci de m'avoir laissé carte blanche pour mes formations et autres projets universitaires, merci de m'avoir soutenu et d'avoir diffusé ma prestation de la MT 180 devant tout SERPOL lors d'une réunion d'agences.... Quel timing de dingue quand même. J'ai beaucoup apprécié les séminaires où nous avons bourlingué ensemble, j'ai encore de nombreuses choses à apprendre, et j'espère arriver à t'emboîter le pas ! Malgré ton air un peu abrupt parfois, on peut dire que tu maîtrises ton art ! Alors au plaisir de re-travailler avec toi !

A mes collègues des 9 mois au BRGM – Orléans

Moi qui cherchais initialement une thèse sur Lyon, j'ai été servie : déménagement à Nancy et expériences également sur Orléans ! Et encore, des 12 mois qu'on avait imaginé, je me suis

déménée pour tout faire en 9 mois, faute de retard dans le planning ! Mais quels 9 mois !! Aucun regret ! Ma fatigue en a pris un sacré coup mais l'expérience en valait le détour, et je parle surtout de l'expérience humaine !

Il faut savoir que je naviguais dans plusieurs secteurs au sein du BRGM. La journée, j'étais le plus souvent au laboratoire, bâtiment A3, où j'ai pu côtoyer des collègues extras ! Merci aux équipes nombreuses, et dont j'ai oublié les acronymes, de m'avoir accueillie dans vos murs, sur vos paillasses et avec vos machines !! Merci à **Stéphane T.** de m'avoir aidé tout du long à trouver une bonne partie du matériel nécessaire à mes expériences, ainsi que des blouses à foison (vu que je les envoyais régulièrement au nettoyage), et pour ta prévenance à mon égard ; merci également à **Thibault** de m'avoir formée sur l'emploi de certaines machines et d'avoir pris le temps de répondre à mes innombrables questions ; merci à **Elodie**, avec laquelle je partageais le COT-mètre, pour ta gentillesse et ta coopérativité ! On l'a faite fumer cette machine !! C'était très agréable de travailler avec ou à côté de toi ! Et merci pour ton aide lorsque je suis tombée en rade de flacons ! Tu m'as aidé à survivre à cet enfer, merci merci merci ! Merci **Karima** pour ta bonne humeur et pour ton aide pour les clichés du WANTED, on a bien rigolé ! Merci **Aziza** pour ta gentillesse à mon égard, pour ton soutien aussi, toi qui avait réussi à me trouver un micro-onde un midi, et qui acceptait si gentiment de garder mes valises et flacons quand j'étais en rush pour aller faire des analyses ou prendre mon train. Sache que la montre BRGM ne me quitte plus ! Merci ; merci **Karine**, pour ta gentillesse également et ton aide au cours de ces 9 mois, et merci pour l'idée du faire-part ! Elle te revient complètement 😊 ; merci **Majid** pour ton sourire et ta joie de vivre constants, c'était un vrai plaisir de discuter avec toi. Merci **Anne-Marie** pour ta gentillesse, et pour ce super moment de cuisine qu'on a passé ensemble la veille de mon pot de départ ! Le houmous était une véritable tuerie !! Et merci d'être venue à ma soutenance ! Ca m'a fait super plaisir de te revoir ! J'espère qu'on aura l'occasion de se revoir à Orléans, on a un barathon en attente ! Merci à **Céline, Benjamin, Anne, Laurence, Christine**... Et j'en oublie certainement plusieurs mais les noms me manquent, pour ces bons moments passés ensemble dans ce labo qui en a subi des vertes et des pas mûres ! Un immense merci également à **Petra** et à **Benjamin**, mes deux stagiaires, qui m'ont permis de collecter de nombreuses données lors de la seconde série d'oxydations en colonne. Sans votre aide, cette thèse aurait un demi-chapitre en moins, vous m'avez considérablement allégé le travail et le temps de séjour au labo, je n'aurais pas tenue seule. Thank you **Petra**, your help was a benediction, I hope you enjoyed your stay in Orléans despite the hard working days! I really enjoyed our discussions and hope to see you one day in the Czech Republic! Et **Benjamin**, j'espère que tu garderas malgré tout un bon souvenir de tes "séquestrations" devant le pH-mètre et le spectrophotomètre UV, ce n'était pas le stage le plus enrichissant pour toi, mais ton aide m'a été primordiale.

A force de courir dans tous les sens et tous les secteurs, j'ai croisé pas mal de monde. Merci **Dominique** pour ton espièglerie et cette bonne humeur dynamique que tu entraînes dans ton sillage, j'ai adoré te voir taquiner le *Bataillos*, comme tu l'appelais ; merci **Pierre** pour ton aide précieuse lors de ma première visite et pour ta "contrebande" de raccords de tubes, ils m'ont vraiment été très utiles ! Merci **Elia** pour ton enthousiasme et les bons moments partagés à la salle de sport comme autour d'une bière ! Merci **Philippe L.**, toi qui a gardé les suédois en affection et qui échangeait parfois quelques souvenirs et mots du dialecte avec moi ! Tack ska du ha. Et merci à tous ceux que je ne nomme pas mais qui ont participé de près ou de loin à ce séjour inoubliable.

Le soir, je dormais dans une des chambres du BRGM, à domicile littéralement. Mais de fait, je mangeais sur place en soirée et pour le petit déjeuner, et ceci m'a permis de rencontrer du "beau monde" ! Ma première soirée restera gravée dans mes souvenirs : « Bonsoir, je m'appelle Clotilde, qui êtes-vous ? – Bonsoir, je suis le directeur financier du BRGM, ... - Je suis le directeur scientifique du BRGM, ... - Je suis la directrice générale du BRGM, ... et

vous ? – euh... Une simple petite doctorante... enchantée, c'est un honneur... » Je ne savais plus où me mettre, mais toutes ces rencontres se sont montrées assez extraordinaires ! Nos discussions en toute simplicité et j'ai passé de très bons moments en compagnie des pontes et des collègues de passage ! Alors, merci **Madjid**, pour nos nombreuses discussions et ta gentillesse, et pour les succulentes dattes que tu ramenaes parfois ! Merci **Xavier**, pour ton dynamisme, ce caractère boute-en-train qui nous faisait si souvent rire, et pour avoir naturellement répondu à chacune de mes questions lorsque j'étais larguée par ton jargon. Merci également pour la grenouille, j'en ris encore ! Merci **Stéphan** pour tes discussions et tes histoires toujours très intéressantes ! Avec un pied dans l'est, un à Orléans et surtout tes nombreuses missions en divers lieux d'Afrique, tu ramenaes de nombreuses anecdotes invraisemblables ! Merci **Stéphane**, copain de petit dej, toujours de bonne humeur et sincèrement bon vivant. Toi aussi tu étais riche en discussions, et d'une simplicité dans les relations humaines très agréable ! Ne change pas ! J'adresse mes respects et ma gratitude à **Mme Rousseau**, j'ai rarement vu une personnalité aussi vive, énergique et respirant la volonté d'être efficace. J'ai apprécié les repas partagés en votre compagnie, et les quelques échanges de recettes, bonnes adresses de voyages et autres discussions que nous avons pu avoir, simplement. ; Merci à tous ceux que je ne cite pas, mais qui ont égayé nos soirées et matinées communes ! Et merci à toi, **Mew**, d'avoir cherché ma compagnie et t'être laissée apprivoiser.

Bien entendu, je passais également par le bureau, parfois, au J4 (surtout avant le lancement de mes manips). J'ai entendu un jour que l'on m'avait surnommé la tornade, je passais en coup de vent et avec une efficacité redoutable, à en épuiser mes chers co-directeur et encadrant de questions, mais à vrai dire, si je pouvais me permettre de ne passer que peu de temps dans les bureaux, c'est que derrière l'équipe était particulièrement réactive ! Une question, une réponse ! **Philippe, Stéfan**, mes encadrants, étaient toujours très occupés, mais présents à chaque moment critique. Je pouvais compter sur eux. De même, **Michaëlle**, tu m'as impressionnée par ton efficacité redoutable : tu m'as sortie d'impasses administratives/matérielles/fournisseurs... plus d'une fois et je t'en remercie encore aujourd'hui !

Je garderai un souvenir mémorable des collègues de 3SP, de tant de bords différents, une richesse culturelle et professionnelle à toute épreuve. Merci **Michaëlle**, pour ton aide constante et précieuse, pour ton professionnalisme et ta gentillesse ; merci **Hubert** pour ton dynamisme, ta joie de vivre et tes nombreux conseils avisés, j'espère bien qu'on aura l'occasion de se revoir et de travailler ensemble ! Merci **Clément**, pour tes conseils lors de la petite phase terrain de cette thèse, ravie de t'avoir retrouvé ensuite dans les bureaux ; merci **Jean-François** pour tes traits d'humour, de toi je me souviendrai l'incessant Scarlet et surtout le fameux requin lézard (dont la gestation avoisine les 3 ans) !! Merci **Cécile** de m'avoir fait découvrir l'hospitalité et la convivialité de la coloc ! Je garde un super souvenir des soirées jeux et bières que j'ai pu partager avec vous ! Et merci à **Rémi, Noémie, Chloé, Daniel, Valérie, Elsa, Fabien, Daniel, Clément, Sophie, Virginie, Hossein, Samuel, Aline, Boris, Geoffrey, Stéphane, Pauline** (j'espère sincèrement n'avoir oublié personne) pour les nombreux moments d'échanges et de repas/pauses café partagés ensemble ! Sans oublier la sortie du castoréum et de l'escape game ! Que de bons moments 😊

Aux doctorants, **Safae, Sofia, Maxime et Maxime**, et mes co-bureaux **Nico et Romain** ! Je ne prenais pas trop de place dans les bureaux, mais c'était un plaisir à chaque fois ! J'y ai trouvé une belle émulsion scientifique mais aussi tout simplement conviviale ! Merci pour votre soutien, pour tous ces bons moments de jeux, de picole (dois-je préciser en dehors du travail) et même de discussions pour le boulot que nous avons partagé ensemble, et pour votre aide inestimable lors de mon déménagement de labo ! J'espère que je pourrais venir voir vos talents lors de vos soutenances respectives, je ne doute pas que malgré les misères vous y arriviez !

A propos de réussir sa thèse : encore félicitations Dr **Stéfan** ! Faire sa propre thèse en parallèle du travail et de l'encadrement de projets et de thésards... c'est juste du suicide, mais

tu es assez monstrueux dans le travail, alors d'une façon ou d'une autre tu t'en es très bien tiré ! Chapeau bas ! Enfin, essaie de dormir aussi, tu déteins et je ne pense pas que ce soit un bon rythme. Merci Stéfan. Les termes "fou furieux" et "joyeux luron" te caractérisent plutôt bien je trouve, merci pour ton dynamisme et tes boutades à tout va, quand on commençait une discussion avec toi on ne savait jamais d'avance jusqu'où ça pouvait mener, et jusqu'à quand, mais c'était toujours extrêmement riche, drôle et challengeant ! L'espièglerie c'est ta deuxième nature, alors pour être au taquet lors de tes joutes, il fallait s'accrocher ! Mais c'était un vrai plaisir à chaque fois, et je pense avoir réussi, à de rares occasions, à te prendre à revers ! Merci d'avoir voulu me transmettre tes connaissances en hydrogéol malgré mon passif de chimiste, et pour ces moments d'échanges et de débats qu'on a pu avoir au gré de mes résultats. Merci également pour le soin que tu portes à tes thésards, on bosse dur sous ton aile, mais tu t'es battu pour nous auprès de BIOXYVAL, merci. J'espère qu'on aura l'occasion de travailler à nouveau ensemble ! Bon courage pour la suite, et ne te brûle pas trop, gardes en pour les prochains 😊

**Philippe**, aaaah Philippe... chacun de mes encadrants m'a *challengeé* à sa façon, mais toi !! Ce côté un peu insouciant du "mais ça va bien se passer" que tu pouvais prendre dans certaines circonstances, derrière mon sourire plutôt calme ... tu sais que ça me faisait criser ! Il m'est arrivé plusieurs fois de te rentrer dans le lard, et d'ailleurs, je suis très heureuse d'avoir pu le faire. Tous les thésards ne peuvent pas se le permettre, et n'ont pas une si belle qualité d'échanges scientifiques et humains avec leurs encadrants. Merci de m'avoir considérée comme une collègue dès le départ. Mine de rien tu as toujours été à l'écoute et tu as su te mettre en quatre pour m'aider, jusqu'à remettre ta blouse et me donner un coup de main physiquement au laboratoire ! Je t'en remercie. Merci pour la confiance et pour l'autonomie que tu m'as accordée, même si parfois je me sentais un peu perdue, toi et Stéfan vous étiez toujours réactifs dans les moments critiques. Ton domaine était sans doute éloigné de mon sujet de thèse, mais j'ai apprécié ton regard un peu extérieur sur mes écrits, mes interprétations, et les avalanches de questions auxquelles je te soumettais parfois ont, je pense, beaucoup apporté à la qualité de mon travail. Même si ce n'était pas ta prédilection, j'espère que cette expérience t'aura été enrichissante. Lorsque j'aurai des questions de pédologie, je viendrai te chercher ! Au plaisir de retravailler avec toi un jour ! Bon courage pour la suite, et toi aussi, ménage-toi un peu !

A mes collègues Nancéiens

C'est drôle, même à Nancy mon bureau et le labo dans lequel j'ai fait mes expériences n'appartenaient pas à la même équipe.

Mon bureau était rattaché au LIEC. Je tiens à remercier chacun des collègues qui ont égayé mes journées de travail, merci **Alexis, Anne, Asfaw, Aurélie, Camille, Christian, Damien, David, Géraldine, Patrick, Sylvie** ; merci **Thierry** et **Hervé** pour ces rires matinaux lors de la pause café ; merci **Christine** pour ton aide généreuse dès que je cherchais du matériel ou des produits particuliers au labo "du haut" qui m'était moins familier, et pour ta bonne humeur ; merci **Cécile**, petite maman des thésards, pour ta bienveillance et ton aide dans les démarches administratives diverses.

Un grand merci à la plateforme de géochimie organique de GeoRessources, de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire pour toutes mes expérimentations. Je souhaite également remercier chaleureusement l'équipe de cette plateforme pour tous les moments conviviaux partagés, merci **Laurence, Yann, Seyed, Raymond, Valery, Gilles** ; merci **Aurélien** de toujours avoir le sourire lorsqu'on se croise sur la plateforme, bonne chance pour terminer ta thèse !! Merci **Delphine** pour ta gentillesse et les nombreux coups de main que tu as pu me donner lors de mes expériences, merci également d'avoir sponsorisé notre idée de touche fleurie au labo d'une de tes créations en poterie, et merci mille fois pour l'Yggdrasil que tu m'as fabriqué !! Il est magnifique. Je vais avoir du mal à trouver un aussi bon fournisseur d'œufs et de jus de pomme, surtout pour la cuvée des Ferrates ! Inoubliable !

A mon équipe encadrante, merci **Coralie** pour ton efficacité (tu étais systématiquement la première à me renvoyer tes conseils/corrections sur chaque document que je vous soumettais), tu as fortement contribué à la qualité de ce travail, je t'en remercie. J'ai également beaucoup apprécié les quelques fêtes que nous avons partagé, l'après-midi abattage des thuyas par chez toi où nous étions venus en masse et où tes voisins nous avaient pris pour des pros, et ta prévenance à mon égard dans cette dernière année et les moments durs de la rédaction, tes conseils m'ont été très utiles ! Merci **Catherine** pour ton professionnalisme et ton aide vitale au laboratoire ! « La femme qui murmurait à l'oreille des GC »... tu n'as pas hérités de ce surnom pour rien ! Grâce à toi je peux assurer une vraie qualité des analyses, et je te remercie de m'avoir appris des gestes rigoureux et importants de la vie au labo. Merci également pour ta gentillesse, ton calme et ta patience, et merci pour la panière à linge, je n'aurais pas osé demander, alors merci d'avoir proposé de t'arrêter ☺.

Avec toute ma gratitude, merci à toi **Pierre**. Notre première rencontre s'est faite via skype, mais ce n'est que lors de mon arrivée à Nancy que j'ai réalisé que nous n'avions pas vraiment eu l'occasion de discuter, et que le reste de l'équipe (Serpole et BRGM) ne t'avait peut-être pas vraiment laissé le choix du doctorant, j'étais un peu gênée. Mais pour ma part, j'ai vite compris que j'étais très bien lotie, de tous les doctorants que j'ai croisés dans ces trois années, très peu ont témoigné d'une aussi bonne équipe que moi, je pense avoir eu une chance incroyable de tomber sur vous, des encadrants à l'écoute, ouverts à la discussion, au débat et qui échangeaient également entre eux malgré les différents points de vue et attentes. Merci pour la qualité de ton encadrement, et pour la qualité de nos échanges ! Je ne pense pas avoir été une thésarde facile, car je ne prenais pas tous tes conseils pour argent comptant, et je me rappelle de nombreux et longs débats/discussions avec toi pour comprendre le fond de ta pensée et comprendre notre désaccord sur une interprétation ou une hypothèse. Dès que je lisais « pas convaincu » je savais qu'on pouvait y passer un moment, notamment les 3 jours entiers de corrections de la partie Colonne ! Merci d'avoir eu cette patience et d'avoir permis ces échanges extrêmement enrichissants. Merci d'avoir été mon directeur de thèse, un directeur à l'écoute et compétent, ce fut un plaisir et un honneur de travailler sous ta tutelle ! J'espère que nous aurons l'occasion de retravailler ensemble !

Aux doctorants/post-doc/ingés/stagiaires... , aux amis des labos nancéiens avec lesquels j'ai partagé de nombreux repas, soirées, sorties, et autres moments de vie (déménagements aussi pour la plupart d'entre eux), merci pour tout : **Bérénice, Marine, Lucie, Marie-Astrid, Héloïse, Joséphine, Bryan, Margaux, Nathalie, Stéphanie, Jérémy, Elise, Johanne, François, Céline, Camilo, Quentin, Florian, Nicolas, Romain, Dimitris, Kevin, Jordan, Guillaume, Mathilde, Jade, Zeinab, Pauline, Anne, Théo, Benjamin, Axel, Erwin, Ruoyu, Camille, Fatima, Rémi, Marie, Audrey, Laetitia, Lilian, Jean**. Un grand merci en particulier à **Bérénice**, de deux ans mon aînée, tu as été un modèle à suivre sur de nombreux points, merci pour ton aide et tes conseils, et merci surtout pour tous ces fous-rires en soirées, ton dynamisme et ta bonne humeur permanente ! Nos parties de "qui veut prendre sa place" entre midi-et-deux me manqueront, entre autres ! Merci également à toi **Johanne**, ma première co-bureau. J'ai été témoin de ta dernière année et tu m'as beaucoup aidé dans mes débuts, et donné l'envie de travailler de façon soutenue dès la première année. ; En parlant de co-bureaux : merci **Axel**, mon second co-bureau, qui a joué le jeu de l'envahissement végétal des bureaux :D Avec toi, les journées ont toujours eu une touche d'humour ! Même si tu es assez réservé, je nous ai souvent retrouvés sur la même longueur d'onde côté humour et références, une complicité digne de frangins ! Bon courage pour la suite, accroche-toi ! Merci **Fatima**, ton arrivée pendant ma seconde moitié de thèse et ta capacité de travail m'ont été d'un vrai soutien lors des phases de rédaction intense. Merci également pour ton aide lors de mes reliures des manuscrits !! Pour ton calme et ta sympathie ! Merci **Elise** et **Erwin**, les deux docs *Mac Giver* du Charmois, pour

tous les bons moments passés ensemble, et ils sont nombreux ! Et merci d'avoir permis la mise en place des pizza-credis ! Ca m'a fait un bien fou de décompresser avec vous autour de gratinées ; un grand merci aussi à **Elise** et **Quentin** pour ces moments conviviaux lors de la 3<sup>ème</sup> année, autour de repas, de jeux et d'échappée ! Merci également à toi **Héloïse** pour les moments de discussions-décompression, il le fallait dans cette dernière année, et pour tous les moments partagés autour d'un verre, d'une soirée *Gras*, ou d'un épisode de GOT ! Hâte de te revoir, et courage à toi pour ta fin de thèse !! Bientôt, ne te décourages pas, et quand ce sera fini : il y a une très belle musique pour ça 😊 ; merci à vous **Lucie**, **Jérémy**, pour tous les bons moments partagés ! Vous comptez parmi les premiers amis que je me suis faite sur Nancy, et je garde de très bons souvenirs de nos soirées et sorties ! Merci d'avoir rendu mon séjour à Nancy si inoubliable. Et merci Jérem' pour ton aide et ton soutien lors de ma soutenance ! Je vous souhaite le meilleur pour la suite et à bientôt ! **Rémi**, merci pour ton humour décalé, pour ton attention et tes encouragements, et bien entendu pour tous ces bons moments sur le bateau, dans des bars, pour les soirées *Gras* et j'en passe ! Côté labo avec toi était toujours très divertissant, du gant mono-doigt aux œufs de Pâques cachés jusque dans mon cahier de labo, on n'avait pas le temps de s'ennuyer 😊 ; à **MAD**, merci pour ta gentillesse et ta camaraderie, ta proposition d'aide pour mon déménagement lors de mon premier jour à Nancy m'a fait très plaisir, (tu ne savais alors pas dans quel pétrin tu t'engageais, désolée), mais nous avons gardé cette belle amitié au gré de soirées, voyages, films et boustifailles tout au long de ma thèse ! Merci pour chacun de ces bons moments. Bon courage dans tes plans futurs !! Que ton voyage soit un vrai nouveau départ ! Tu le mérites. Merci également de m'avoir fait découvrir "ma thèse en 180 secondes" !

La MT 180 a été un très bel événement, merci à toute l'équipe de l'UL et aux participants pour cette expérience enrichissante. Je tiens également à remercier chaleureusement **Nicolas Beck**, **Julie Adam**, et l'ambassade Française de Pékin pour nous avoir invités à présenter l'expérience de la MT 180 lors du séminaire Science and You en Chine ! Merci à **Nathalie**, très bonne amie avec qui j'ai partagé les finales régionales, nationales et ce voyage, la randonnée sur la muraille restera un excellent souvenir ; merci **Julie**, **Nicolas**, **Laurence**, **Samuel**, et notre ami et guide chinois pour ces moments partagés lors de cette incroyable expérience !

Cet événement m'a également permis de faire la connaissance de l'atelier de **peb & fox**, qui ont réalisé le 3<sup>ème</sup> volume de la BD "Ma thèse en 180 secondes", offert par l'Université de Lorraine aux finalistes (et publiée aujourd'hui dans le recueil "Ma thèse en deux planches" qui réunit trois années de ces finales régionales, édité par EDP Sciences). Un immense merci à **Aurélien** et **Pierre-Etienne** pour votre œuvre d'art, avoir immortalisé ma thèse en BD est un merveilleux cadeau. Merci également pour votre création, au pied levé, de cette magnifique planche pour mon oral de soutenance, votre humour est toujours très à-propos, c'était un plaisir de re-travailler avec vous à cette occasion.



Aux nombreux amis Nancéiens (ou simplement de passage dans cette jolie ville) : J'ai déjà nommé les docs et post-docs, dont ceux de la confrérie du gras, un noyau d'amis avec qui on a fait les 400 coups.

A **Stéphane, Manu, Nicole, Delphine, Marie, Bibi, Nico**, rencontrés à l'atelier palette : *Le clou Tordu*, merci pour ces mercredi soirs passés ensemble à l'atelier pour désosser, poncer travailler des planches et en faire des meubles et autres jardinières. Et merci **Manu** et **Stéphane** pour vos nombreuses aides pour déménager ces constructions chez moi, et à toi **Nicole** pour ton soutien lors de ma soutenance !

A toute la troupe d'amis de Gaëtan qui m'a intégrée dans leurs soirées BDE et autres, merci ! En particulier, merci à **Ange, Maël, Nico, Adrien, Rose** pour leur soutien dans ma dernière ligne droite !

Un grand merci également à **Charles, Dune, Meryl, Pierre, Charles-Adrien** et **Jérôme**, amis de Lyon qui ont bravé les kilomètres et parfois le froid ou la cagnard de l'Est pour passer du bon temps avec nous !

Merci, enfin, à toute ma famille qui a dû se coltiner cette thèse avec moi. Cette dernière année a été particulièrement riche avec notre PACS avec Gaëtan, et ma soutenance de thèse, merci à mes **grands-parents**, mes **oncle/tante et cousins**, mon **frère**, ma **sœur** et mes **parents** et à ma **belle-famille** d'être si souvent montés nous voir, et pour toute votre aide ! Le pôt de thèse était vraiment magnifique, et délicieux !! Tack så hjärtligt mycket !

Un immense merci à mes **parents** aussi pour les nombreux coups de mains qu'ils nous ont porté lors des diverses réparations et déménagements avec le bateau, quelle histoire. On y a passé un temps fou, mais que de bons souvenirs !

Merci **Heidi, Rod**, d'avoir trouvé le temps, dans vos planning d'étudiants super chargés pour venir me voir à Nancy ! Et de m'avoir hébergée lors de mes réunions sur Paris, et dans le sud. Mes encadrants étaient surpris à chaque fois de me voir leur dire après la réunion "partez sans moi, je vais aller rendre visite à ma sœur/ mon frère..." à leurs yeux j'avais une base partout. Merci aussi à **Malek** et **Oka** qui m'ont également aidé pour ces belles occasions ! J'espère que cette expérience bateau vous aura plu, et merci pour la joie, les sketches et les superbes dessins qui ont accompagné vos visites !

Merci à tous les membres de ma famille qui m'ont exprimé leurs encouragements dans ma dernière ligne droite !

Enfin, un merci tout particulier à ma mère qui a lu ma thèse en entier !! N'étant pas du tout scientifique, je suis vraiment impressionnée et heureuse de ses retours. Son avis n'est certainement pas objectif, mais je peux espérer que ma plume ne soit pas trop indigeste ! Merci !

Et à toi, **Gaëtan**, merci pour tout. De nous deux, je me demande si tu n'es pas celui qui a le plus subi ma thèse. Je te remercie d'avoir rendu toute cette expérience de vie possible, de m'avoir suivi jusque Nancy, d'avoir supporté mes départs incessants, mes horaires pas possibles, ma fatigue et mes sautes d'humeur. Tu as pris soin de moi, et dans toute cette avalanche/émulsion de travail, tu as su à plusieurs reprises me faire prendre du recul, me ramener à l'essentiel.

C'était un rire d'émotion intense, mais tu le sais, aussi longtemps que tu me supporteras ce sera oui. Tack älskling.

# TABLE DES MATIERES



# Table des matières

<b>PRÉAMBULE.....</b>	<b>3</b>
<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>27</b>
<b>CHAPITRE I. Etat de l'art.....</b>	<b>35</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>37</b>
<b>2. SITES ET SOLS POLLUEES, UN CONTEXTE PARTICULIER .....</b>	<b>37</b>
2.1. SOL ET AQUIFERE : STRUCTURES ET TERMINOLOGIE .....	37
2.2. LE CAS PARTICULIER DES SOLS POLLUES .....	39
2.3. POLLUTIONS LIEES AUX ACTIVITES DE SITES SIDERURGIQUE ET DE COKEFACTION.....	41
2.3.1. OBJECTIF DES UNITES INDUSTRIELLES .....	41
2.3.2. FORMATION DE SOUS-PRODUITS.....	41
<b>3. LES COMPOSES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES CAP.....</b>	<b>42</b>
3.1. STRUCTURES ET CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES .....	42
3.1.1. HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES.....	42
3.1.2. LES COMPOSES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES POLAIRES (CAP-POLAIRES).....	45
3.2. POLLUTION DES SOLS PAR LES CAP : INTERACTIONS .....	48
3.2.1. REPARTITION ET EVOLUTION DE LA POLLUTION DANS LE SOL .....	48
3.2.2. MOBILITE DES CAP DANS L'AQUIFERE .....	52
<b>4. REMEDIATION DES SITES CONTAMINES AUX CAP.....</b>	<b>53</b>
4.1. DIFFERENTES TECHNIQUES DE TRAITEMENT .....	53
4.1.1. LES TROIS GRANDES CATEGORIES DE TRAITEMENTS .....	54
4.1.2. EXTRACTION EN PHASE GAZEUSE : EVAPORATION .....	55
4.1.3. EXTRACTIONS EN PHASE LIQUIDE.....	56
4.1.4. REMEDIATION PAR CONFINEMENT OU STABILISATION .....	59
4.1.5. TECHNOLOGIES DE DEGRADATION DES CAP .....	59
4.2. OXYDATION CHIMIQUE : PRINCIPE ET MECANISMES REACTIONNELS TYPES.....	61
4.2.1. PRINCIPE GENERAL DE L'OXYDATION.....	61
4.2.2. MECANISME OXYDO-REDUCTEUR.....	62
4.2.3. MECANISMES RADICALAIRES .....	64
4.3. DEPOLLUTION DES SOLS : OXYDANTS USUELS.....	65
4.3.1. L'OZONE.....	66
4.3.2. LE PERMANGANATE .....	66
4.3.3. LE PERSULFATE .....	69
4.3.4. LE PEROXYDE D'HYDROGENE ET REACTIF DE FENTON .....	74
4.3.5. CONCLUSIONS : LES OXYDANTS STANDARDS.....	80
4.4. OXYDANTS NOVATEURS : LES FERRATES .....	80
4.4.1. FERRATES, DES FORMES SUPER-OXYDEES DU FER .....	80
4.4.2. COMPORTEMENT DES FERRATES DANS LE MILIEU AQUEUX.....	81
4.4.3. LES FERRATES : OUTILS POLYVALENTS DE DEPOLLUTION .....	85
4.4.4. CONCLUSION SUR LES FERRATES .....	90
<b>5. CONCLUSIONS .....</b>	<b>91</b>

<b>CHAPITRE II. Matériels et Méthodes d'analyse.....</b>	<b>93</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>95</b>
<b>2. MATERIELS .....</b>	<b>95</b>
<b>2.1. LISTE DES PRODUITS CHIMIQUES.....</b>	<b>95</b>
2.1.1. SOLVANTS.....	95
2.1.2. ADDITIFS .....	95
2.1.3. OXYDANTS.....	96
<b>2.2. MATRICES, GOUDRON, DOSAGES ET PRE-TRAITEMENTS.....</b>	<b>96</b>
2.2.1. MATRICES SOLIDES.....	96
2.2.2. ECHANTILLON DE DNAPL.....	97
<b>2.3. CALCUL DE LA DOSE STœCHIOMETRIQUE EN OXYDANT (DSO).....</b>	<b>98</b>
<b>3. METHODES ANALYTIQUES.....</b>	<b>99</b>
<b>3.1. TRAITEMENT ET ANALYSES DES PHASES ORGANIQUES .....</b>	<b>99</b>
3.1.1. ANALYSE ELEMENTAIRE .....	99
3.1.2. SECHAGE DE L'ECHANTILLON PAR LYOPHILISATION .....	100
3.1.3. EXTRACTION ET MESURE DE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE (MOE) .....	100
3.1.4. QUALIFICATION ET QUANTIFICATION DE LA SIGNATURE ORGANIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET SPECTROMETRIE DE MASSE (GC-MS).....	101
<b>3.2. ANALYSES DES LIXIVIATS ET DES GAZ.....</b>	<b>105</b>
3.2.1. MESURES DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES.....	105
3.2.2. ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE ET INORGANIQUE TOTAL/DISSOUS (COT-CIT-COD) : COLONNE .....	105
3.2.3. MESURE DU CO <sub>2</sub> EMIS DANS LA PHASE GAZEUSE : BATCH .....	106
3.2.4. MESURES PAR ABSORBANCE UV DANS LES EAUX : BATCH ET COLONNE .....	106
3.2.5. MESURE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE EN 3 DIMENSIONS (SF3D) .....	107
3.2.6. MESURE DES IONS TRACEURS EN SOLUTION : COLONNE .....	108
<b>3.3. CARACTERISATION DES SOLIDES .....</b>	<b>108</b>
3.3.1. MESURES EFFECTUEES SUR LA TERRE DU SITE DE COKERIE (S-COK) AVANT LES ESSAIS BATCH ET COLONNE .	108
3.3.2. MESURES DES MATRICES AVANT ET APRES OXYDATION .....	108
<b>4. CARACTERISATIONS DES FERRATES (1) ET (2).....</b>	<b>109</b>
<b>4.1. FERRATE (1), SYNTHESE DES DONNEES SUR CET OXYDANT.....</b>	<b>109</b>
<b>4.2. FERRATE (2) : CARACTERISATIONS .....</b>	<b>110</b>
4.2.1. IDENTIFICATION DU FER PRESENT DANS LE FERRATE (2) PAR MÖSSBAUER .....	110
4.2.2. ANALYSE DRX D'UN ECHANTILLON FRAIS DE FERRATE (2) ET APRES DESACTIVATION AU CONTACT DE L'AIR .	111
4.2.3. MESURE DE LA STABILITE DU FERRATE (2) AU CONTACT DE L'EAU .....	111
<b>5. CARACTERISATIONS DU DNAPL ET DE LA TERRE S-COK : PREMIERS RESULTATS.....</b>	<b>112</b>
<b>5.1. CARACTERISATION DU DNAPL .....</b>	<b>112</b>
5.1.1. ANALYSE ELEMENTAIRE C,H,O,N,S.....	113
5.1.2. ANALYSE GC-MS : IDENTIFICATION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE .....	113
<b>5.2. CARACTERISATIONS DE LA TERRE DE L'ANCIENNE COKERIE (S-COK) .....</b>	<b>117</b>
5.2.1. « LAVAGE » DE LA TERRE, ESTIMATION DU TAUX DE POLLUTION INITIALEMENT PRESENT .....	117
5.2.2. GRANULOMETRIE.....	118
5.2.3. CARACTERISATIONS MINERALOGIQUE, PHYSICO-CHIMIQUE DE LA TERRE S-COK.....	119
5.2.4. REACTIVITE DE LA TERRE S-COK FACE A CERTAINS STRESS CHIMIQUES .....	122
<b>5.3. CONCLUSION.....</b>	<b>123</b>

<b>CHAPITRE III. Expériences en batch.....</b>	<b>125</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>127</b>
<b>2. ESSAIS D'OXYDATION SUR SABLE DOPE AU DNAPL<sub>Ev</sub> : ARTICLE.....</b>	<b>127</b>
2.1. INTRODUCTION.....	128
2.2. MATERIALS AND METHODS.....	130
2.2.1. CHEMICALS.....	130
2.2.2. MATRICES.....	130
2.2.3. OXIDANTS.....	131
2.2.4. BATCH OXIDATIONS.....	131
2.2.5. EXTRACTABLE ORGANIC MATTER (EOM) ISOLATION (DNAPL).....	132
2.2.6. ANALYTICAL METHODS.....	132
2.3. RESULTS .....	134
2.3.1. INITIAL SAMPLES .....	134
2.3.2. OXIDIZED SAMPLES.....	136
2.4. DISCUSSION .....	139
2.4.1. EFFECT OF THE DIFFERENT OXIDANTS ON THE POLLUTANT CONTENT .....	139
2.4.2. FORMATION OF OXYGENATED BY-PRODUCTS .....	141
2.5. CONCLUSION.....	142
<b>3. SECONDE SERIE D'EXPERIENCES EN CONDITION BATCH : OXYDATIONS SUR LA TERRE DU SITE (S-COK) .....</b>	<b>144</b>
3.1. PROTOCOLE .....	144
3.2. RESULTATS ET DISCUSSION.....	144
3.2.1. DEGRADATION DE LA MOE ET DES CAP .....	144
3.2.2. SOUS-PRODUITS D'OXYDATION.....	146
3.2.3. IMPACT DES TRAITEMENTS SUR LE SOLIDE.....	148
3.2.4. CONCLUSIONS SUR LES OXYDATIONS DU DNAPL <sub>Ev</sub> EN CONDITIONS DE BATCH AVEC LA TERRE DE COKERIE ..	150
<b>4. TESTS COMPLEMENTAIRES D'OPTIMISATION DE L'UTILISATION DES FERRATES .....</b>	<b>150</b>
4.1. OBJECTIFS .....	150
4.2. PROTOCOLE .....	151
4.3. RESULTATS ET DISCUSSION.....	152
4.3.1. ÉVOLUTION DE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE.....	152
4.3.2. DEGRADATION DES HAP ET CAP-POLAIRES .....	153
4.3.3. SOUS-PRODUITS D'OXYDATION.....	155
4.3.4. CONCLUSIONS DES ESSAIS FERRATE-FENTON .....	158
<b>5. CONCLUSION DES TESTS EN BATCH .....</b>	<b>159</b>
<b>CHAPITRE IV. Oxydation chimique en colonne.....</b>	<b>163</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>165</b>
<b>2. COLONNES DE BILLES DE VERRE : ARTICLE.....</b>	<b>165</b>
2.1. INTRODUCTION.....	165
2.2. MATERIALS AND METHODS.....	167
2.2.1. CHEMICALS.....	167
2.2.2. MATRICES.....	168

2.2.3.	OXIDANTS AND WATER SOLUTION .....	168
2.2.4.	COLUMN EXPERIMENTS.....	168
2.2.5.	ANALYTICAL METHODS.....	174
<b>2.3.</b>	<b>RESULTS .....</b>	<b>176</b>
2.3.1.	DNAPL SPIKING BY DRAINAGE-IMBIBITION.....	176
2.3.2.	SEQUENCES 2 AND 3: HOT WATER FLUSHING AND BREAKTHROUGH CURVES .....	178
2.3.3.	SEQUENCES 4 AND 5: OXYDATIONS AND FINAL WATER FLUSHING .....	181
2.3.4.	COLUMN DISMANTLING, REMAINING DNAPL EXTRACTION AND ANALYSES .....	186
<b>2.4.</b>	<b>DISCUSSION .....</b>	<b>188</b>
2.4.1.	POLLUTANTS AND GLOBAL CHARACTERISTIC EVOLUTION BEFORE OXYDATION .....	188
2.4.2.	BREAKTHROUGH CURVE BEFORE OXYDATION .....	192
2.4.3.	CHEMICAL OXYDATION OF RESIDUAL DNAPL .....	192
<b>2.5.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>199</b>
<b>3.</b>	<b><u>COLONNES DE LA TERRE DE COKERIE .....</u></b>	<b><u>202</u></b>
<b>3.1.</b>	<b>PROTOCOLE MIS EN ŒUVRE .....</b>	<b>202</b>
3.1.1.	PREPARATION ET COMPACTAGE DE LA TERRE DANS LA COLONNE .....	202
3.1.2.	SEQUENCE 1 : DRAINAGE -IMBIBITION DES COLONNES DE TERRE, DEPOT DU DNAPL .....	202
3.1.3.	SEQUENCE 2 : INJECTION D'EAU CHAUDE (HWF) .....	203
3.1.4.	SEQUENCE 3 : COURBES DE PERCEE APRES INJECTION D'EAU CHAUDE (BC1).....	203
3.1.5.	SEQUENCE 4 : OXYDATION DU DNAPL RESIDUEL (Ox).....	203
3.1.1.	SEQUENCE 5 : INJECTION D'EAU DE FIN D'EXPERIENCE (FWF) .....	206
3.1.2.	SEQUENCE 6 : TRAÇAGE DE L'ÉCOULEMENT : COURBES DE PERCEES APRES OXYDATION (BC2) .....	206
3.1.3.	FIN DE L'EXPERIENCE, DEMONTAGE, EXTRACTION, ANALYSES .....	206
<b>3.2.</b>	<b>RESULTATS .....</b>	<b>207</b>
3.2.1.	DRAINAGE-IMBIBITION DES COLONNES DE TERRE.....	207
3.2.2.	SEQUENCES 2 ET 3 : INJECTION D'EAU CHAUDE (HWF) .....	209
3.2.3.	SEQUENCES 4 ET 5 : OXYDATIONS (Ox) ET LAVAGE EAU DE FIN D'EXPERIENCE (FWF) .....	212
3.2.4.	ÉVOLUTION DE LA SIGNATURE DU DNAPL : ANALYSES GC-MS.....	222
<b>3.3.</b>	<b>DISCUSSION .....</b>	<b>223</b>
3.3.1.	DRAINAGE-IMBIBITION, UNE CONTAMINATION DE LA TERRE DIFFERENTE DE CELLE SUR BILLES DE VERRE.....	223
3.3.2.	IMPACT DU LAVAGE A L'EAU CHAUDE SUR LA SIGNATURE ORGANIQUE DES EAUX .....	225
3.3.3.	COURBES DE PERCEES, SEQUENCE 3 (BC1).....	228
3.3.4.	SEQUENCES 4-5 ET 6 : OXYDATION, INJECTION D'EAU (FWF) ET COURBE DE PERCEE DANS LE CAS DES COLONNES TRAITÉES PAR LE PERMANGANATE.....	229
3.3.5.	CAS DES COLONNES TRAITÉES PAR LES FERRATES.....	233
<b>3.4.</b>	<b>CONCLUSIONS DES TESTS COLONNES SUR LA TERRE S-COK .....</b>	<b>236</b>
<b>4.</b>	<b><u>CONCLUSION GENERALE DES ESSAIS COLONNES .....</u></b>	<b><u>239</u></b>
<b>CHAPITRE V. Discussion générale.....</b>		<b>243</b>
<b>1.</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>245</b>
<b>2.</b>	<b><u>VERROUS IDENTIFIES PAR LES ESSAIS A L'ECHELLE DU LABORATOIRE .....</u></b>	<b><u>245</u></b>
2.1.	RESULTATS BATCH VS. COLONNE .....	245
2.2.	LE DNAPL : UN VERRU A LUI SEUL !.....	246
2.3.	LES DIFFERENTS OXYDANTS : AVANTAGES VS. LIMITATIONS .....	247
2.3.1.	LE PERMANGANATE .....	247

2.3.2. LES FERRATES .....	248
2.3.3. LES AUTRES OXYDANTS.....	249
<b>3. FAISABILITE TECHNICO-ECONOMIQUE DU TRAITEMENT DE LA NAPPE DE L'ANCIENNE COKERIE PAR OXYDATION .....</b>	<b>250</b>
3.1. OBJECTIFS DE TRAITEMENT EN LIEN AVEC LES OBLIGATIONS REGLEMENTAIRES.....	250
3.2. FAISABILITE ECONOMIQUE .....	251
3.3. QUELLES SOLUTIONS PROPOSER POUR LA GESTION DU SITE ATELIER ?.....	253
3.3.1. SOLUTION CERCUEIL .....	253
3.3.2. RENDRE POSSIBLE UN TRAITEMENT <i>IN SITU</i> .....	254
<b>4. CONCLUSION .....</b>	<b>255</b>
 <b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>	 <b>257</b>
 <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	 <b>263</b>
 <b>ANNEXES.....</b>	 <b>291</b>
<b>1. ANNEXE 1 : LE SITE PILOTE, UNE ANCIENNE COKERIE .....</b>	<b>295</b>
1.1. CONTEXTE HISTORIQUE ET GEOGRAPHIQUE .....	295
1.1.1. CONTEXTE HISTORIQUE .....	295
1.1.2. CONTEXTE URBAIN ET CADASTRAL.....	297
1.2. CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE .....	297
1.2.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE.....	297
1.2.2. CONTEXTE HYDROLOGIQUE.....	298
1.3. POLLUTIONS MESUREES SUR SITE.....	299
1.4. CONCLUSION.....	300
<b>2. ANNEXE 2 : TOMOGRAPHIE PAR ABSORPTION DES RAYONS X.....</b>	<b>301</b>
<b>3. ANNEXE 3 : ANALYSE D'IDENTIFICATION APPROFONDIE DU CHROMATOGRAMME (GC-MS) DU DNAPL .....</b>	<b>306</b>
<b>4. ANNEXE 4 : COURBES DE DRAINAGE – IMBIBITION OBTENUES SUR LES REPLICATS DE COLONNES DE BILLES DE VERRE .....</b>	<b>310</b>
<b>5. ANNEXE 5 : EVOLUTION DES PARAMETRES DES LIXIVIATS - COLONNES DE BILLES DE VERRE .</b>	<b>311</b>
<b>6. ANNEXE 6 : IDENTIFICATION DES CAP-O FORMES SUITE AUX OXYDATIONS .....</b>	<b>313</b>

# Liste des Figures

FIGURE 1 - ORGANIGRAMME DES LOTS DU PROJET BIOXYAL – ENCADRE ROUGE : LE LOT AUQUEL APPARTIENT CETTE THESE .....	30
FIGURE 2 - SCHEMA DE PRINCIPE, SUCCESSION DES ETAPES DE TRAITEMENTS .....	32
FIGURE 3 - SCHEMA DES DIFFERENTS COMPARTIMENTS D'UN SOL, (FIGURE ADAPTEE DE MAIRE, 2018).....	38
FIGURE 4 - OCCURRENCE DES PRINCIPALES POLLUTIONS CONSTATEES PARMI LES SOLS ET NAPPES D'EAU SOUTERRAINES POLLUEES RECENSEES EN FRANCE, JUIN 2019 – BASOL.....	40
FIGURE 5 - REPARTITION ET EVOLUTION D'UNE POLLUTION PAR DU GOUDRON DE HOUILLE DANS UN SOL.....	49
FIGURE 6 - GOUTTE DE DNAPL (CREOSOTE) STABILISEE SUR L'EMBOUT D'UNE SERINGUE DANS UN MILIEU AQUEUX, (A) PRODUIT FRAIS PHOTOGRAPHIE A SA FORMATION, ET (B) MEME GOUTTE APRES 4 JOURS DANS L'EAU (IMAGES ISSUES DE ALSHAFIE AND GHOSHAL, 2004).....	51
FIGURE 7 - ÉVOLUTION DE LA POLLUTION DANS UN SOL AU COURS DU TEMPS, IMPACTS DES PHENOMENES DE DEGRADATION, STABILISATION ET SEQUESTRATION (SCHEMA ADAPTE DE NAIDU, 2014) .....	52
FIGURE 8 - AIR-SPARGING SELON DES PUIITS D'INJECTION ET EXTRACTION HORIZONTAUX OU VERTICAUX (SCHEMA ADAPTE DE COLOMBANO ET AL., 2010) .....	56
FIGURE 9 - PRINCIPALE DIFFERENCE DES MECANISMES OXYDO-REDUCTEUR ET RADICALAIRE : MOUVEMENT D'ELECTRONS APPARIES OU SCISSION HOMOLYTIQUE DE LA LIAISON .....	62
FIGURE 10 - MECANISME D'OXYDATION DE TYPE OXYDO-REDUCTEUR : EXEMPLE DE L'OXYDATION D'UNE DOUBLE LIAISON (ALCENE) PAR LE PERMANGANATE (SCHEMA ADAPTE DE PETRI ET AL., (2011A)) .....	63
FIGURE 11 – OZONOLYSE – ETAPES DE CYCLOADDITION ET CYCLOREVERSION (SCHEMA DE CAREY AND SUNDBERG, (2002C).....	66
FIGURE 12 - EXEMPLE D'APPLICATION DU MODELE DE CLAR POUR DETERMINER LES SITES D'ATTAQUE DU PERMANGANATE SUR UN HAP .....	67
FIGURE 13 - DIAGRAMME POTENTIEL PH DU PERMANGANATE (PETRI ET AL 2011) .....	68
FIGURE 14 - LISTE DES REACTIONS FORMANT DES ESPECES REACTIVES DANS LA CATALYSE DU PEROXYDE D'HYDROGENE SELON LE MECANISME DE FENTON, ET REGENERATION DU CATALYSEUR $Fe^{II}$ (G. V. BUXTON ET AL., 1988; HABER AND WEISS, 1934; NEYENS AND BAUYENS, 2003; WALLING AND GOOSEN, 1973) .....	75
FIGURE 15 - DIAGRAMME EH-PH DU FER A. CONSIDERANT $Fe(OH)_3$ COMME ESPECE STABLE DU $Fe^{III}$ , ET B. CONSIDERANT LA PRESENCE DE GOETHITE ( $FeOOH$ ), D'HEMATITE ( $Fe_2O_3$ ) ET DE SILICE (FIGURES ADAPTEES DE (BROOKINS, 1988) .....	81
FIGURE 16 - DISTRIBUTION DES ESPECES EN FONCTION DU PH : FERRATES VI ET V [V.K. SHARMA, 2013] .....	81
FIGURE 17- DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU FER ET FERRATES AVEC COMPARAISON A CEUX DES COUPLES DE $L'O_3/O_2/H_2O$ (ADAPTE DE PEINGS, (2014)) .....	82
FIGURE 18 – CONSTANCE CINETIQUE K DE LA REACTION DE DECOMPOSITION DU $Fe^{VI}$ EN FONCTION DU PH (LI ET AL., 2005) POUR UNE CONCENTRATION $[FeO_4^{2-}] = 0.25$ MMOL/L .....	83
FIGURE 19 - SCHEMA REACTIONNEL DES FERRATES SUR UNE MOLECULE ORGANIQUE R - SCHEMA ADAPTE DE (SHARMA, 2013).....	84
FIGURE 20 - EMPLACEMENT DES ZONES DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS DE TERRE (PM1 EN ROUGE) ET DE DNAPL (P28 EN NOIR) SUR LE SITE DE L'ANCIENNE COKERIE (FIGURE ADAPTEE DU PLAN DU SITE TRANSMIS AUX PARTENAIRES DE BIOXYVAL) 97	
FIGURE 21 - SYSTEME DE DESHYDRATATION PAR LYOPHILISATION - EXPERIENCES BATCH.....	100
FIGURE 22 – DISPOSITIF DE L'EXTRACTION PAR CHAUFFAGE A REFLUX (36°C) POUR LES TESTS EN BATCH : BLOC RADLEYSTECH CHAUFFANT AVEC AGITATION EQUIPEE D'UN REFRIGERANT .....	101
FIGURE 23 - MESURES PAR TRANSMISSION MÖSSBAUER DE L'ECHANTILLON DE FERRATE (2) BRUT.....	110
FIGURE 24 - CHROMATOGRAMMES OBTENUS PAR ANALYSE GC-MS (METHODE SCAN) DU DNAPL ET DU DNAPL EVAPORE SOUS VIDE POUR L'ELIMINATION DES HAP LES PLUS VOLATILS .....	113
FIGURE 25 - PROPORTIONS DE CHAQUE FAMILLE DE COMPOSES CALCULEES SUR LA BASE DES AIRES DES PICS CHROMATOGRAPHIQUES (ANALYSE DU DNAPL PAR GC-MS) CORRESPONDANT AUX 148 MOLECULES IDENTIFIEES. ....	114
FIGURE 26 – PHOTO DES FLACONS CONTENANT LES EXTRAITS DES LAVAGES SUCCESSIFS DE LA TERRE POUR L'ELIMINATION DE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE : EXTRACTION MANUELLE (GAUCHE - 1 A 5) ET EXTRACTION AUTOMATISEE ASE (DROITE - 6 A 9) .....	117
FIGURE 27 - IMAGES ISSUES DU COMPTAGE PETROGRAPHIQUE, ELEMENTS ISSUS DES ALLUVIONS (NATURELS) ET ELEMENTS ANTHROPIQUES HERITES DES ACTIVITES INDUSTRIELLES DU SITE .....	120
FIGURE 28 - DIFFRACTOGRAMME RAYONS X OBTENU POUR L'ANALYSE DE LA TERRE S-COK LYOPHILISEE, EXTRAITE ET BROYEE ( $<500\mu m$ ) .....	120
FIGURE 29 - MESURES PAR TRANSMISSION MÖSSBAUER DE L'ECHANTILLON DE TERRE S-COK .....	122
FIGURE 30 - TEST CNAB : EVOLUTION DU PH EN PRESENCE DE TERRE S-COK .....	123

FIGURE 31 - MOLECULAR DISTRIBUTION (GC-MS) OF THE INITIAL DNAPL.....	134
FIGURE 32 - FOURIER TRANSFORMED INFRA-RED SPECTRA OF THE EXTRACTED ORGANIC MATTER OF: A) THE INITIAL DNAPL, AND AFTER 1 WEEK OF OXIDATION BY: B) FENTON-LIKE, C) PERMANGANATE, D) FERRATE (1), E) FERRATE (2) AND F) HEAT ACTIVATED PERSULFATE.....	135
FIGURE 33 - MÖSSBAUER SPECTRA AT 14 K OF THE EXTRACTION RESIDUE (SAND AND SALTS) AFTER 7 DAYS OXIDATION WITH FERRATE (2) .....	137
FIGURE 34 - MASS LOSS OF THE EXTRACTABLE ORGANIC MATTER (EOM) AT DIFFERENT OXIDATION TIMES (TIME IN LOGARITHMIC SCALE) FOR EACH OXIDANT (FENTON-LIKE, PERMANGANATE, FERRATE (1) AND (2) AND HEAT ACTIVATED PERSULFATE) .....	137
FIGURE 35 - DEGRADATION OF TARGETED MOLECULES OBTAINED FOR PERMANGANATE, ACTIVATED PERSULFATE, FENTON-LIKE AND BOTH FERRATE OXIDATIONS AT 3 H, 24 H AND 7 DAYS – TIME IN LOGARITHMIC SCALE: A) 16 PAHS, B) 2 FURAN-O-PACS, C) 7 N-PACS AND D) 4 S-PACS .....	138
FIGURE 36 - EVOLUTION OF O-PAC KETONE CONCENTRATIONS DURING THE OXIDATION WITH PERMANGANATE, ACTIVATED PERSULFATE, FENTON-LIKE AND BOTH FERRATES (K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> ) – TIME IN LOGARITHMIC SCALE.....	139
FIGURE 37 - PERTE DE MASSE DE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE (MOE) APRES UNE SEMAINE DE REACTION, COMPARAISON DES DIFFERENTS OXYDANTS SUR SABLE (GAUCHE) ET SUR LA TERRE DE COKERIE S-COK (DROITE) .....	144
FIGURE 38 - DEGRADATION DES 16 HAP ET CAP-O FURANES APRES 7 JOURS DE REACTION POUR CHAQUE OXYDANT, COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS SUR LE SABLE ET SUR LA TERRE DU SITE .....	145
FIGURE 39 - FORMATION DE CAP-O CETONES APRES 7 JOURS DE REACTION, COMPARAISON SABLE – S-COK.....	147
FIGURE 40 - PHOTOGRAPHIE DES SEPARATIONS DE FEUILLETS D'ARGILES DU AU SEIN DES RESIDUS SECS SUITE A LA LYOPHILISATION, BATCH DE TERRE S-COK TRAITEE PAR LE FERRATE (2) .....	148
FIGURE 41 - SPECTRES MÖSSBAUER OBTENUS A 14-15 K SUR LA TERRE S-COK TRAITEE PAR LE FERRATE (2) APRES 7 JOURS D'OXYDATION .....	149
FIGURE 42 - PERTE DE MASSE DE MOE CALCULEE PAR RAPPORT AU TEMOIN EAU POUR CHAQUE OXYDANT APRES 7 JOURS DE REACTION (NC = NON CONTROLE) .....	152
FIGURE 43 - ABATTEMENT DES 17 HAP ET CAP OXYGENES FURANES, AZOTES ET SOUFRES APRES 7 JOURS DE REACTION AVEC LES OXYDANTS (A = AJOUT) .....	154
FIGURE 44 - ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CAP-O CETONES APRES 7 JOURS D'OXYDATION POUR LES DIFFERENTES CONDITIONS TESTEES. LES BARRES D'ERREURS REPRESENTENT LES MINIMUMS ET MAXIMUMS OBTENUS, DONT L'HISTOGRAMME EST LA MOYENNE. LORSQU'AUCUNE BARRE N'EST DONNEE, LES VALEURS SONT INFÉRIEURES A LA LIMITE DE QUANTIFICATION. ....	156
FIGURE 45 - FORMATION DE CO <sub>2</sub> APRES LES 4 PREMIERS AJOUTS DE REACTIFS POUR LES OXYDATIONS A PH ACIDE .....	157
FIGURE 46 – DIAGRAM OF A) FIRST WATER IMBIBITION, B) DRAINAGE – IMBIBITION SETTING, AND C) THE INJECTIONS SETTING.....	169
FIGURE 47 - INJECTION PROTOCOL FOR PERMANGANATE TREATED COLUMNS– 5 PHASES: HOT WATER FLUSHING (HWF), BREAKTHROUGH CURVE (BC1), OXIDATION (Ox), FINAL WATER FLUSHING (FWF) AND BREAKTHROUGH CURVE (BC2). VOLUME ELUTED FROM THE COLUMNS IS FIRST GIVEN IN TOTAL PORE VOLUME (PV <sub>TOT</sub> ) AND UNDERNEATH IN PV FOR EACH STEP; TEMPERATURE IN THE BEGINNING OF THE GRAPH IS THE TEMPERATURE IN THE LEACHATES WHEN FLOWING OUT FROM THE COLUMN; DRAINAGE-IMBIBITION STEP IS “CHRONOLOGICALLY” PLACED BEFORE.....	172
FIGURE 48 – INJECTION PROTOCOL FOR FERRATE TREATED COLUMNS – 5 PHASES: HOT WATER FLUSHING (HWF), BREAKTHROUGH CURVE (BC1), OXIDATION (Ox), FINAL WATER FLUSHING (FWF) AND BREAKTHROUGH CURVE (BC2). VOLUME ELUTED FROM THE COLUMNS IS FIRST GIVEN IN TOTAL PORE VOLUME (PV <sub>TOT</sub> ) AND UNDERNEATH IN PV FOR EACH STEP; TEMPERATURE IN THE BEGINNING OF THE GRAPH IS THE TEMPERATURE IN THE LEACHATES WHEN FLOWING OUT FROM THE COLUMN; DRAINAGE-IMBIBITION STEP IS “CHRONOLOGICALLY” PLACED BEFORE.....	173
FIGURE 49 – DNAPL DRAINAGE – WATER RE-IMBIBITION CURVE IN GLASS BEADS (1 MM) (COLUMN COL-MN-2), SIMILAR CURVES WERE OBTAINED FOR ALL REPLICATES (ANNEXE 4).....	177
FIGURE 50 - DRAINAGE - IMBIBITION CURVES, AVERAGE EXPERIMENTAL DATA (EXP) FITTED TO THE VAN GENUCHTEN-MUALEM CAPILLARY PRESSURE – SATURATION FUNCTION (VGM) .....	178
FIGURE 51 - TOTAL ORGANIC AND INORGANIC CARBON CONCENTRATIONS IN LIXIVIATES DURING HOT WATER FLUSHING FOR THE SIX COLUMNS (REPLICATES) .....	179
FIGURE 52 - UV ABSORBANCE AT 254 NM MEASURED IN LIXIVIATES OF THE SIX REPLICATES DURING HOT WATER FLUSHING (HWF). ....	179
FIGURE 53 - SUVA INDEX (UV ABSORBANCE 254 NM / DOC) MEASURED IN THE LEACHATES DURING HOT WATER FLUSHING STEP (HWF).....	180

FIGURE 54 - BROMIDE ION BREAKTHROUGH CURVES (BC1) MEASURED FOR SIX REPLICATES BEFORE OXIDATION, INCREASING CURVE (BR- INJECTION 20 MG/L), AND DECREASING CURVE WITH WATER SOLUTION (WS) INJECTED .....	181
FIGURE 55 - TOTAL ORGANIC CARBON (TOC) VALUES IN OUTCOMING LIXIVIATES FROM (A) COL-MN-1 AND COL-MN-2 COLUMNS DURING HOT WATER WASHING, PERMANGANATE OXIDATION AND FINAL WATER FLUSHING, (B) COL-FE-1 AND COL-FE-2 COLUMNS DURING HOT WATER WASHING, FERRATE OXIDATION AND FINAL WATER FLUSHING. PV ARE ADJUSTED TO PORE VOLUMES ELUTED FROM COLUMNS N° 1 AND OVERLAPPED WITH THE OXIDANT'S CONCENTRATION CURVE AS DETAILED IN FIGURE 48 - * CUT SCALE = CURVE ADAPTED TO BE ABLE TO SEE DIFFERENCES FROM 0.5 G/L TO 309 G/L, SEE CORRESPONDING CONCENTRATIONS ON FIGURE 48 .....	183
FIGURE 56 - EXCITATION-EMISSION MATRICES CONTOUR PLOT NORMALIZED TO UNIT OF A) DNAPL "DISSOLVED" IN WS, B) EEM CONTOUR PLOT OBTAINED FOR ALL SAMPLES UNDER HOT WATER FLUSHING, SAME FINGERPRINTS WERE MEASURED FOR ALL SIX REPLICATES C) EEM CONTOUR PLOT OF PURE NAPHTHALENE IN WATER (MEASURED BY CETRAHE), BOTH EMITTING WAVELENGTH REGIONS ARE RELATED TO THE NAPHTHALENE (COBLE ET AL., 2014) .....	184
FIGURE 57 - EXCITATION-EMISSION MATRICES (RAW SPECTRA UNDERNEATH, PROGMEEF TREATED AND NORMALIZED TO UNIT, CONTOUR PLOT ABOVE) OF THREE LEACHATES FROM PERMANGANATE TREATED COLUMN COL-MN-1, A) LEACHATE $V_{Ox} = 1.5$ PV PERMANGANATE OXIDATION (2.6 G/L), NO OXIDANT DETECTED, B) LEACHATE $V_{Ox} = 4.4$ PV PERMANGANATE OXIDATION (2.6 G/L), C) LEACHATE COLLECTED DURING THE FINAL WATER FLUSHING ( $V_{FWF} = 30$ PV) .....	185
FIGURE 58 - EXCITATION-EMISSION MATRICES (RAW SPECTRA UNDERNEATH, PROGMEEF TREATED AND NORMALIZED TO UNIT- CONTOUR PLOT ABOVE), OF LEACHATES DURING FERRATE OXIDATION, LEACHATES COLLECTED DURING FIRST FERRATE OXIDATION PULSE AT 50 G/L A) $V_{Ox} = 1.5$ PV, B) $V_{Ox} = 3$ PV, C) $V_{Ox} = 10.2$ PV, AND D) LEACHATE COLLECTED DURING INJECTION AT 0.5 G/L FERRATE, 1.5PV AFTER ENDING A PULSE AT 309 G/L FERRATE ( $V_{Ox} = 185$ PV).....	185
FIGURE 59 - BREAKTHROUGH CURVES OBTAINED AFTER OXIDATION WITH FERRATE (COL-FE-1) OR PERMANGANATE (COL-MN-1 AND COL-MN-2) AND FINAL WATER FLUSHING, COL-FE-2 WASN'T MEASURED DUE TO TECHNICAL PROBLEMS.....	186
FIGURE 60 - PROPORTIONS OF DIFFERENT PAHS AND POLAR PACS ANALYZED IN THE TOTAL EXTRACTABLE ORGANIC MATTER FROM A) GLASS BEADS AFTER HOT WATER FLUSHING (HWF) COL-CTRL, B) PARTICLES FILTRATED FROM LIXIVATE AT $V_{Ox} = 7,3$ PV UNDER FERRATE INJECTION (50 G/L), C) PARTICLES FILTRATED FROM LIXIVATE AT $V_{Ox} = 7,3$ PV UNDER PERMANGANATE INJECTION (2,6 G/L) .....	188
FIGURE 61 - PHOTOGRAPHIE D'UNE COLONNE DE BILLES DE VERRE APRES DRAINAGE - IMBIBITION, CORPS DE COLONNE (GAUCHE ET MILIEU), OU VUE DU DESSUS DU CONE HAUT (DROITE) .....	189
FIGURE 62 - EXCITATION-EMISSION MATRICES CONTOUR PLOT OF DISSOLVED STANDARDS IN WATER: A) 16 PAHS AND CARBAZOLE, B) MIXTURE OF 10 O-PACS, TWO N-PACS AND THE PERYLENE, C) BOTH STANDARD AT SIMILAR CONCENTRATIONS (CHAPITRE II) – MEASURES DONE BY GEORESSOURCE LABORATORY ON AN AQUALOG – HORIBA SCIENTIFIC .....	191
FIGURE 63 – PHOTOGRAPHY OF THE GLASS BEADS TREATED BY PERMANGANATE 2,6 G/L (LEFT), AND AFTER END OF OXIDATION AND FINAL WATER FLUSHING (MIDDLE AND RIGHT).....	193
FIGURE 64 – EEM SPECTRA OBTAINED BY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY OF A) THE LEACHATE COLLECTED AT $PV_{Ox} = 4.4$ PV DURING PERMANGANATE INJECTIONS, AND B) THE O-PAC STANDARD SOLUTION (10 KETONES AND PERYLENE, SEE CHAPITRE II) MEASURED IN THE LABORATORY OF GEORESSOURCES ON AN AQUALOG – HORIBA SCIENTIFIC .....	195
FIGURE 65 - EXCITATION EMISSION MATRICES CONTOUR PLOTS OF SINGLE PAH IN WATER, MEASURED BY CETRAHE .....	198
FIGURE 66 - PHOTOGRAPHIES DES CORPS DE COLONNE (BILLES DE VERRE) AU COURS (GAUCHE) ET APRES (MILIEU ET DROITE) TRAITEMENT PAR LES FERRATES .....	199
FIGURE 67 - PHOTOS DE L'ETAPE DE DRAINAGE-IMBIBITION DE LA TERRE S-COK, A) MONTAGE DE DEUX REPLICAS DE COLONNES AVEC LES BURETTES DE DNAPL ET BURETTES D'EAU POUR LA SEQUENCE 1, B) DRAINAGE EN DNAPL, MONTEE DU GOUDRON PAR DES CHEMINS PREFERENTIELS, C) REPARTITION HETEROGENE DE LA POLLUTION, D) FIN DE L'IMBIBITION DRAINAGE POUR UNE COLONNE. ....	202
FIGURE 68 - PROTOCOLE DES INJECTIONS EN FONCTION DU VOLUME PORAL ( $V_p$ ), REPRESENTATION DES SIX SEQUENCES POUR LE TRAITEMENT PAR LE PERMANGANATE .....	204
FIGURE 69 - PROTOCOLE DES INJECTIONS EN FONCTION DU VOLUME PORAL ( $V_p$ ), REPRESENTATION DES SIX SEQUENCES POUR LE TRAITEMENT PAR LES FERRATES .....	205
FIGURE 70 - COURBES DE DRAINAGE - IMBIBITION MOYENNES OBTENUES POUR SIX REPLICAS SUR LA TERRE S-COK, LES COURBES DE RE- IMBIBITION N'ONT PU ETRE MESUREES .....	208
FIGURE 71 - COURBE DE DRAINAGE (MOYENNE) CALIBREE PAR LE MODELE DE VAN GENUCHTEN-MUALEM POUR LES RESULTATS DU DRAINAGE SUR LA TERRE S-COK .....	208

FIGURE 72 - MESURES DU A) CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT) ET B) CARBONE INORGANIQUE TOTAL (CIT) DANS LES EAUX DE LIXIVIATION SUITE A L'INJECTION D'EAU CHAUDE (HWF : HOT WATER FLUSHING) EXPRIME EN NOMBRE DE VOLUME DE PORES (VP) LIXIVIES.....	209
FIGURE 73 - ABSORBANCE UV DES LIXIVIATS LORS DES INJECTIONS D'EAU CHAUDE DANS LES COLONNES DE TERRE S-COK EN FONCTION DU NOMBRE DE VOLUME PORAL (VP) ET DES DEBITS APPLIQUES .....	210
FIGURE 74 - SPECTRES DE FLUORESCENCE OBTENUS SUR A) UNE EAU WS AU CONTACT DE LA TERRE S-COK PENDANT 3 JOURS, ET SUR LES LIXIVIATS ISSUS DE L'INJECTION D'EAU CHAUDE (HWF) DES COLONNES DE TERRE S-COK COL-S-COK-FE-1, OU COL-S-COK-CTRL-1 COLLECTES A B) $V_{HWF} = 1,2 VP$ (DILUE PAR 40), C) $V_{HWF} = 5 VP$ (DILUE PAR 20) ET D) $V_{HWF} = 46,9 VP$ , (DILUE PAR 5).....	211
FIGURE 75 - VALEURS A) DU PH, B) DE LA CONDUCTIVITE, ET C) DU POTENTIEL REDOX EN FONCTION DU VOLUME PORAL (VP) ELUE ET DES DEBITS D'INJECTION LORS DE L'INJECTION D'EAU CHAUDE POUR LES REPLICAS DES COLONNES DE TERRE COL-S-COK. ....	211
FIGURE 76 - COURBES DE PERCEES MESUREES AVANT LA SEQUENCE 4 D'OXYDATION DANS LES COLONNES DE TERRE .....	212
FIGURE 77 – VALEURS DU PH DES EAUX DE LIXIVIATION PENDANT LES SEQUENCES D'OXYDATION (Ox) PAR PERMANGANATE (GAUCHE) ET PAR LES FERRATES (DROITE) AINSI QUE LA SEQUENCE SUIVANTE D'INJECTION D'EAU (FWF) .....	213
FIGURE 78 - VALEURS DE LA CONDUCTIVITE DES EAUX DE LIXIVIATION PENDANT LES SEQUENCES D'OXYDATION (Ox) PAR PERMANGANATE (GAUCHE) ET PAR LES FERRATES (DROITE) AINSI QUE LA SEQUENCE SUIVANTE D'INJECTION D'EAU (FWF) ..	214
FIGURE 79 - VALEURS DU POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION DES EAUX DE LIXIVIATION PENDANT LES SEQUENCES D'OXYDATION (Ox) PAR PERMANGANATE (GAUCHE) ET PAR LES FERRATES (DROITE) AINSI QUE LA SEQUENCE SUIVANTE D'INJECTION D'EAU (FWF) ..	215
FIGURE 80 – EVOLUTION DE LA TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE (COT) (■) ET INORGANIQUE (CIT) (■) TOTAL MESUREE DANS LES EAUX DE LIXIVIATION DE LA COL-S-COK-MN-1 LORS DES SEQUENCES D'OXYDATION (Ox) PAR LE PERMANGANATE ET LA SEQUENCE D'INJECTION D'EAU (FWF), MISE EN PARALLELE AVEC LES CONCENTRATIONS EN PERMANGANATE INJECTE (-) ET MESURE (◆) DANS LES LIXIVIATS .....	216
FIGURE 81 – EVOLUTION DE LA TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE (COT) (■) ET INORGANIQUE (CIT) (■) TOTAL MESUREE DANS LES EAUX DE LIXIVIATION DE LA COL-S-COK-MN-2 LORS DES INJECTIONS D'EAU CHAUDE (HWF), LORS DES SEQUENCES D'OXYDATION (Ox) PAR LE PERMANGANATE ET D'INJECTION D'EAU (FWF), MIS EN PARALLELE AVEC LES CONCENTRATIONS EN PERMANGANATE INJECTE (-) ET MESURE (◆) DANS LES LIXIVIATS .....	216
FIGURE 82 – EVOLUTION DE LA TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT) (▲) MESUREE DANS LES EAUX DE LIXIVIATION DES COL-S-COK-FE-1/2 LORS DE L'OXYDATION PAR LES FERRATES (Ox) ET DES INJECTIONS D'EAU (FWF), MIS EN PARALLELE AVEC LES CONCENTRATIONS DE FERRATES INJECTEES (-).....	218
FIGURE 83 - EVOLUTION DE LA SIGNATURE SPECTRALE (SPECTRES D'EXCITATION/EMISSION) MESUREE EN SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE 3D DES LIXIVIATS AU COURS DU TRAITEMENT PAR LE PERMANGANATE (Ox) ET DES INJECTIONS D'EAU .....	219
FIGURE 84 - EVOLUTION DE LA SIGNATURE SPECTRALE (SPECTRES D'EXCITATION/EMISSION) MESUREE EN SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE 3D DES LIXIVIATS AU COURS DU TRAITEMENT PAR LES FERRATES (Ox) ET DES INJECTIONS D'EAU .....	220
FIGURE 85 - COURBES DE PERCEES OBTENUES APRES OXYDATION ET LAVAGE A L'EAU.....	221
FIGURE 86 - PHOTOGRAPHIE DU DEMANTELEMENT D'UNE COL-S-COK-FE, A) LES TROIS PREMIERS CENTIMETRES AU-DESSUS DU CONE BAS, VUE DU DESSUS, B) SCISSON ENTRE PREMIERE COUCHE COLMATEE DE PRECIPITES FERRIQUES ET TERRE TASSEE AU-DESSUS, C) ET D) AMAS DE PARTICULES FERRIQUES COLLECTEES DE FAÇON HETEROGENE DANS LES CINQ PREMIERS CENTIMETRES DE LA COLONNE, CHEMINS PREFERENTIELS DANS LE LIT DE TERRE. ....	221
FIGURE 87 - PHOTOGRAPHIES DES MILIEUX POREUX EN COURS DE DOPAGE AVEC DU DNAPL PAR DRAINAGE-IMBIBITION A) BILLES DE VERRE, B) TERRE S-COK.....	224
FIGURE 88 - PHOTOGRAPHIES SOUS TROIS ANGLES DE COLONNES DE TERRE DOPEE PAR LE DNAPL APRES INJECTION D'EAU CHAUDE .....	226
FIGURE 89 - INDICE SUVA (INTENSITE DE L'ABSORBANCE UV 254 NM /CONCENTRATION EN COD) CALCULEE POUR LES LIXIVIATS LORS DE LA SEQUENCE D'INJECTION D'EAU CHAUDE (HWF).....	227
FIGURE 90 – PHOTOGRAPHIES SOUS DEUX ANGLES D'UNE COLONNE LORS DES INJECTIONS DE PERMANGANATE A FORTE CONCENTRATION .....	230
FIGURE 91 - PHOTOGRAPHIES D'UNE COLONNE PRISE SOUS PLUSIEURS ANGLES A) AVANT OXYDATION, APRES INJECTION D'EAU CHAUDE, B) ET C) DEUX FACES DE CETTE COLONNE APRES OXYDATION PAR LE PERMANGANATE, ET D) ZOOM SUR LA FACE C) (MEILLEURE QUALITE D'IMAGE) .....	233
FIGURE 92 - PHOTOGRAPHIE SOUS DEUX ANGLES D'UNE COLONNE TRAITEE PAR LES FERRATES, PRESENCE DE CHEMINS PREFERENTIELS, DEPOTS INHOMOGENES DES PRECIPITES FERRIQUES.....	234

FIGURE 93 - PRINCIPALES SOURCES POTENTIELLES DE POLLUTION EN FONCTION DES ANCIENNES ACTIVITES DU SITE, LE COMPLEXE SIDERURGIQUE (HAUTS FOURNEAUX, ACIERIE, LAMINOIRS...) SE TROUVENT A L'OUEST DE LA FOSSE A FONTES (FIGURE ADAPTEE D'UN RAPPORT INTERNE).....	296
FIGURE 94 - CONTEXTE GEOLOGIQUE EN VUE EN COUPE AU DROIT DE L'ANCIENNE COKERIE (FIGURE ADAPTEE D'UN RAPPORT INTERNE) .....	298
FIGURE 95 - LOCALISATION DE PHASES PURES DE GOUDRONS (POINTS NOIRS) A DIFFERENTES PROFONDEURS (ZNS ET ZS) ET MESURES DE LA TENEUR EN HAP DES SOLS (MAILLAGE NON EXHAUSTIF) (PLAN ADAPTE D'UN RAPPORT INTERNE).....	299
FIGURE 96 - TOMOGRAPHIE PAR ABSORBANCE DES RAYONS X : DEUX COUPES TRANSVERSALES D'UN ECHANTILLON DE BILLES DE VERRE (GAUCHE) OU DE TERRE (DROITE) DOPES PAR DU DNAPL (QUELQUES GOUTTES) ET NOYE DANS DE L'EAU. LES PHASES LES PLUS DENSES SONT LES PLUS CLAIRES (BILLES OU MINERAUX), LES PLUS SOMBRE ETANT LES MOINS DENSES (NOIR : DE L'AIR) .....	301
FIGURE 97 - TOMOGRAPHIE PAR ABSORBANCE DES RAYONS X : ZOOM SUR UNE COUPE DE L'ECHANTILLON DE BILLES DE VERRE DOPES PAR DU DNAPL, DIFFERENTES NUANCES DE GRIS SEMBLANT INDICHER LA PRESENCE DE PHASE PURE DE DNAPL .....	302
FIGURE 98 - TOMOGRAPHIE PAR ABSORBANCE DES RAYONS X : ECHANTILLON DE TERRE POLLUEE (RESOLUTION 25 $\mu$ M), LES ZONES SOMBRES REPRESENTENT DES BULLES D'AIR.....	302
FIGURE 99 – TOMOGRAPHIE PAR ABSORBANCE DES RAYONS X : DEUX COUPES SUPERPOSEES DE L'ECHANTILLON DE TERRE POLLUEE (RESOLUTION 7 $\mu$ M).....	303
FIGURE 100 - TOMOGRAPHIE PAR ABSORBANCE DES RAYONS X : DEUX MODES DE VISUALISATION DIFFERENTS SUR UNE MEME COUPE DE LA TERRE POLLUEE, A GAUCHE VISION EN COUPE (CROSS SECTION), A DROITE VISUALISATION EN PROJECTION DES PHASES PEU DENSES (THICKNESS MIN) .....	303
FIGURE 101 - TOMOGRAPHIE PAR ABSORBANCE DES RAYONS X : COUPES TRANSVERSALE (GAUCHE) ET VERTICALE (MILIEU) DE LA CAROTTE PRELEVEE DANS LA COLONNE DU CONTROLE (INJECTION D'EAU CHAUDE APRES DRAINAGE-IMBIBITION), AVEC UN ZOOM (DROITE), RESOLUTION 35 $\mu$ M .....	304
FIGURE 102 - TOMOGRAPHIE PAR ABSORBANCE DES RAYONS X : COUPE TRANSVERSALE DE LA CAROTTE DE BILLES DE VERRE PRELEVEE APRES OXYDATION PAR LE PERMANGANATE (GAUCHE) ET UN ZOOM (DROITE) .....	304
FIGURE 103 - TOMOGRAPHIE PAR ABSORBANCE DES RAYONS X : COUPE TRANSVERSALE (GAUCHE) ET ZOOM (DROITE) DE LA CAROTTE DE BILLES DE VERRE PRELEVEE APRES OXYDATION PAR LES FERRATES COL-BV-FE.....	305
FIGURE 104 – DNAPL DRAINAGE-IMBIBITION CURVES IN GLASS BEDS (1 MM) FOR SIX REPLICATES.....	310
FIGURE 105 - SUIVI DU PH, DE LA CONDUCTIVITE ET DU POTENTIEL REDOX DES EAUX LIXIVIEES LORS DES ESSAIS D'INJECTIONS DE PERMANGANATE SUR BILLES DE VERRE .....	311
FIGURE 106 - SUIVI DU PH, DE LA CONDUCTIVITE ET DU POTENTIEL REDOX DES EAUX LIXIVIEES LORS DES ESSAIS D'INJECTIONS DE FERRATES SUR BILLES DE VERRE .....	312

## Liste des Tables

TABLE 1 - STRUCTURE DES 16 HAP (US-EPA) ET LEUR PRINCIPALES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES (BASES DE DONNEES CHEMSPIDER CHEMIDPLUS, ARP ET AL. 2014; VAN NOORT, 2009; YALKOWSKY AND VALVANI, 1979) .....	43
TABLE 2 - STRUCTURE ET PROPRIETES DES COMPOSES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES POLAIRES ETUDIES DANS LE CADRE DE CE TRAVAIL DE THESE (DONNEES ISSUES DE BASES DE DONNEES CHEMSPIDER, CHEMIDPLUS, LOOKCHEM, PUBCHEM, AINSI QUE D'AUTRES TRAVAUX DE SYNTHSE ET PUBLICATIONS) .....	46
TABLE 3 - POTENTIELS STANDARDS D'OXYDOREDUCTION DE DIVERS OXYDANTS A PH ACIDE ET NEUTRE .....	63
TABLE 4 - ANALYSE PAR SINGLE ION MONITORING (SIM), COUPLE (M/Z) POUR CHAQUE CAP CIBLE .....	103
TABLE 5 - IDENTIFICATION MÖSSBAUER (A UNE TEMPERATURE DE 15 K) DES FORMES DE FER PRESENTES DANS LE FERRATE (2) BRUT, (CS CENTER SHIFT, Δ QUADRUPOLE SPLITTING, H HYPERFINE FIELD) .....	111
TABLE 6 - TEMPS DE DEMI-VIE T1/2 DU FEVI DU FERRATE (2) (POUDRE D'ENVIFER DE PURETE 25%) MESURE PAR LA DIMINUTION DE 50% DE L'ABSORBANCE A 510 NM AU COURS DU TEMPS SELON DIFFERENTES CONDITIONS .....	112
TABLE 7 - ANALYSES ELEMENTAIRES CHONS DU DNAPL DU SITE DE L'ANCIENNE COKERIE .....	113
TABLE 8 - COMPOSITION DU DNAPL PRE-EVAPORE ET DES DEUX ECHANTILLONS DE DNAPL BRUT EMPLOYES POUR LES ESSAIS D'OXYDATION SUR SABLE ; * LA SOMME DES 17 HAP EST DU MEME ORDRE .....	116
TABLE 9 - MASSE DE MOE CALCULEE LORS DE CHAQUE EXTRACTION SUCCESSIVE DE LA TERRE ET MASSE DE MOE TOTALE CUMULEE .....	118
TABLE 10 - GRANULOMETRIE DA LA TERRE (S-COK) DE NAPPE DU SITE DE LA COKERIE .....	118
TABLE 11 - ANALYSE PAR COMPTAGE PETROGRAPHIQUE DU SOL DE L'ANCIENNE COKERIE .....	119
TABLE 12 - TENEURS EN ELEMENTS CIBLES (METAUX, CARBONATES, ELEMENTS ORGANIQUES) DANS LA TERRE DE S-COK ISSUE DES FORAGES DU Puits PM1, COMPARES AUX MESURES EFFECTUEES SUR LA TERRE ET L'EAU DE NAPPE DU PIEZOMETRE Pz8 ....	121
TABLE 13 - IDENTIFICATION MÖSSBAUER (A UNE TEMPERATURE DE 15 K) DES FORMES DE FER PRESENTES DANS L'ECHANTILLON DE TERRE S-COK (CS CENTER SHIFT, Δ QUADRUPOLE SPLITTING, H HYPERFINE FIELD) .....	122
TABLE 14 - COMPOSITION OF THE DNAPL: 40 TARGETED PAH AND POLAR-PAC CONCENTRATIONS IN THE DNAPL (DL: DETECTION LIMIT) .....	134
TABLE 15 - PH EVOLUTION OF THE WATER PHASE AFTER SEVEN DAYS OF REACTION FOR EACH OXIDANT .....	136
TABLE 16 - MÖSSBAUER IDENTIFICATION OF IRON FORMS IN RAW FERRATE (2) AND IN THE SAMPLE AFTER OXIDATION BY FERRATE (2); MEASURED AT 15 KELVIN, CS CENTER SHIFT, Δ QUADRUPOLE SPLITTING, H HYPERFINE FIELD. ....	136
TABLE 17 - ABATEMENT (%) OF TOTAL ORGANIC EXTRACT MASS (EOM) AND PAC FAMILY CONCENTRATIONS AFTER OXIDATIONS, CALCULATED BY COMPARISON TO THE BLANKS AFTER SEVEN DAYS OF OXIDATION. (* RECALCULATED FOR 1 SOD CONSIDERING LINEAR PROPORTION) .....	140
TABLE 18 - RENDEMENTS DE DEGRADATION DES COMPOSES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES MESURES APRES 7 JOURS DE REACTION SUR LA TERRE DE COKERIE POUR CHAQUE OXYDANT .....	146
TABLE 19 - IDENTIFICATION MÖSSBAUER (A UNE TEMPERATURE DE 15 K) DES FORMES DE FER PRESENTES DANS L'ECHANTILLON DE TERRE OXYDE PAR LE FERRATE (2) APRES 7 JOURS (CS CENTER SHIFT, Δ QUADRUPOLE SPLITTING, H HYPERFINE FIELD). ....	149
TABLE 20 - DEGRADATIONS LE LA MOE (PERTE DE MASSE %M) ET DES MOLECULES CIBLES APRES 7 JOURS D'OXYDATION PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE A UNE DSO, ET/OU PAR LE FERRATE (2) A 0,059 DSO SELON DIFFERENTES MODALITES DE PH ...	154
TABLE 21 - GLASS BEADS MASS, PORE VOLUME AND RESIDUAL SATURATIONS (WATER AND DNAPL) DEDUCED FROM DRAINAGE-IMBIBITION CURVES AND TOTAL REMAINING DNAPL MASS FOR EACH COLUMN .....	177
TABLE 22 - RATIOS OF PAHS AND O-PACS PEAK AREAS (GC-MS ANALYSIS) OBTAINED ON RAW DNAPL, AND EXTRACTED GLASS BEADS AFTER TREATMENTS .....	187
TABLE 23 - RATIOS OF PAHS AND O-PACS PEAK AREAS (GC-MS ANALYSIS) OBTAINED ON RAW DNAPL AND EXTRACTABLE ORGANIC MATTER FROM PARTICLES LIXIVIATED DURING AND AFTER PERMANGANATE TREATMENT .....	187
TABLE 24 - RATIOS OF PAHS AND O-PACS PEAK AREAS (GC-MS ANALYSIS) OBTAINED ON RAW DNAPL AND EXTRACTABLE ORGANIC MATTER FROM PARTICLES LIXIVIATED DURING AND AFTER FERRATE TREATMENT .....	187
TABLE 25 - MASSE DE TERRE (G), VOLUME PORAL ET POROSITE POUR CHAQUE REPLICA DE COLONNES, AVEC LA SATURATION RESIDUELLE EN EAU MESUREE DANS CHAQUE COLONNE EN FIN DE DRAINAGE, LA MASSE DE DNAPL CALCULE CORRESPONDANT, COMPARE A LA MASSE DE DNAPL RESTANT DANS LE MONTAGE (PESEE) .....	207
TABLE 26 - RESULTATS DES ANALYSES GC-MS : RATIOS CALCULES A PARTIR DES AIRES DE PICS, COMPARAISON DU DNAPL INITIAL AVEC LES EXTRAITS ORGANIQUES ISSUS DE LA TERRE (MILIEU POREUX) APRES LAVAGE AVEC EAU CHAUDE (HWF) OU APRES OXYDATION ET INJECTION D'EAU (TEMPERATURE AMBIANTE) ; *LA LIMITE HAP DE HAUT POIDS MOLECULAIRE (HMW) ET DE FAIBLE POIDS MOLECULAIRE (LMW) EST PLACEE AU FLUORANTHENE (4 CYCLES ET PLUS) .....	222

TABLE 27 - RESULTATS DES ANALYSES GC-MS : RATIOS CALCULES A PARTIR DES AIRES DE PICS, COMPARAISON DU DNAPL INITIAL AVEC LES EXTRAITS ORGANIQUES ISSUS DES PARTICULES FILTRES AU COURS DES INJECTIONS DE PERMANGANATE ET DE L'INJECTION D'EAU (FWF) ; *LA LIMITE HAP DE HAUT POIDS MOLECULAIRE (HMW) ET DE FAIBLE POIDS MOLECULAIRE (LMW) EST PLACEE AU FLUORANTHENE (4 CYCLES ET PLUS).....	223
TABLE 28 - RESULTATS DES ANALYSES GC-MS : RATIOS CALCULES A PARTIR DES AIRES DE PICS, COMPARAISON DU DNAPL INITIAL AVEC LES EXTRAITS ORGANIQUES ISSUS DES PARTICULES FILTRES AU COURS DES INJECTIONS DE FERRATES ET DE L'INJECTION D'EAU (FWF) ; *LA LIMITE HAP DE HAUT POIDS MOLECULAIRE (HMW) ET DE FAIBLE POIDS MOLECULAIRE (LMW) EST PLACEE AU FLUORANTHENE (4 CYCLES ET PLUS).....	223
TABLE 29 - ESTIMATION DES COUTS DE TRAITEMENT D'UNE TONNE DE MATRICE POLLUEE, DEGRADATION DE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRACTIBLE (MOE) TOTALE OU UNIQUEMENT DES 16 HAP US EPA, CALCULES EN FONCTION DES RENDEMENTS MESURES EN BATCH AVEC LE DNAPLEV (1ERE PARTIE DU TABLEAU) OU LE DNAPL (SECONDE PARTIE), SELON LES RESULTATS MESURES OU CORRIGES PAR RAPPORT AUX TEMOINS ; *NR : NON REPRESENTATIF CAR RESULTAT TROP FAIBLE PEU DIFFERENCIE DES TEMOINS ; ** LA DEGRADATION DES 16 HAP ETAIT PARTICULIEREMENT FAIBLE COMPAREE A LA PERTE DE MASSE TOTALE, MAIS TRES PEU D'OXYDANT AVAIT ETE UTILISE. ....	252
TABLE 30 - LISTE DES COMPOSES IDENTIFIES DANS LE CHROMATOGRAMME DE L'ANALYSE GC-MS DU DNAPL, Tr : TEMPS DE RETENTION (MIN), COULEURS : BLEU = STANDARD DEUTERES, BRUN = CAP-S, VERT = CAP-N, ROUGE = CAP-O, VIOLET = CAP-S-O.....	306
TABLE 31 - CAP-O MESURES DANS LES EXTRAITS ORGANIQUES SUR FILTRE, FORMES SUITE AUX OXYDATIONS SUR BILLES DE VERRE .	313

# INTRODUCTION



Cette thèse commence six pieds sous terre, là où se trouve la source du problème : **le goudron**. Présent dans l'aquifère sous la forme d'une masse organique fluide appelée NAPL (pour *Non Aqueous Phase Liquid*), il libère dans l'eau de nappe les composés toxiques qui le constituent.

Son origine : l'exploitation du charbon de terre, aussi nommé « la Houille ». Profitant d'un bel essor au XIX<sup>ème</sup> et début XX<sup>ème</sup> siècle, la Houille est utilisée en tant que principale source d'énergie (thermique et mécanique) en Europe. Les avancées industrielles et l'invention d'un procédé de purification de ce charbon permettent d'en extraire le coke, combustible de qualité pour le traitement des minerais de fer. Ces complexes prennent le nom de Cokeries et sont rapidement implantés sur de nombreux sites sidérurgiques, où ils génèrent à la fois le combustible, mais également des résidus de purification nommés gaz de Houille, et goudron de Houille.

Ce goudron constitue un mélange complexe de plusieurs milliers de composés : les paraffines, les hydrocarbures, et notamment des Composés Aromatiques monocycliques (BTEX) et Polycycliques (CAP), incluant les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), connus pour leur propriétés toxiques et cancérigène, mutagène ou reprotoxiques (CMR). Si quelques filières de valorisation de ces sous-produits ont pu voir le jour (le gaz de Houille était notamment utilisé dans l'éclairage public, ou des unités de débenzolage pour extraire les benzols du goudron...), les goudrons étaient le plus fréquemment stockés dans des ouvrages enterrés, ou jetés sur le crassier de l'usine. Qu'il soit question de fuites, de déversements accidentels ou de mauvaise gestion des déchets, au contact du sol, ces goudrons ont migré gravitairement au travers des zones non saturée puis saturée jusqu'au substratum imperméable, générant d'importantes zones de pollution.

Ce n'est que dans les années 1960 que la transformation de la Houille en Europe occidentale, de plus en plus coûteuse dû à la concurrence des matières premières (charbon, coke) étrangères, et à l'utilisation d'autres sources d'énergies (pétrole, gaz), a conduit à l'arrêt progressif et à l'abandon des cokeries, laissant derrière elles un problème enterré.

La Lorraine présente cette caractéristique d'être à la fois un bassin ferrifère et le second plus grand bassin houiller de France. La région était donc propice au développement de la sidérurgie, et comporte aujourd'hui de nombreuses friches industrielles dont les sols et le sous-sol sont souvent impactés par ces pollutions organiques et par des contaminants inorganiques comme les cyanures et des éléments traces métalliques. Des villes se sont développées en périphérie de ces usines, accentuant les enjeux sanitaires et environnementaux, mais également fonciers de ces terrains en friche. C'est pourquoi la dépollution de ces sols et leur revalorisation est primordiale. Devant l'ampleur des zones polluées et la complexité de traitement que peuvent générer les multi-contaminations ainsi que la proximité de zones d'habitations, des projets de recherche ont été lancés pour trouver des solutions techniques et économiquement viables de traitement de ces sols pollués.

Le projet BIOXYVAL (contraction des mots clés « biologique », « oxydation » et « valorisation ») s'inscrit dans cette démarche avec pour objectif l'interconnexion de différentes technologies émergentes, dans le but de développer une gestion intégrée de friches industrielles polluées par des substances chimiques complexes à fort impact en composés organiques.

Issu d'une collaboration entre le Cluster Ecopôle Lorrain et de nombreux acteurs industriels et académiques travaillant autour des questions environnementales des sites et sols pollués, le projet BIOXYVAL répond à l'AMI (Appel à Manifestation d'Intérêts) « *Solutions innovantes de traitement environnemental et valorisation des sites et sédiments* », publié par l'ADEME en 2014, avec différents pôles d'action (Figure 1) :

- Améliorer l'étape de diagnostic initial en développant de nouvelles méthodes
- Modéliser les déplacements de la pollution en zone insaturée (ZNS) et dans l'aquifère
- Combiner différentes techniques novatrices pour optimiser le traitement de la zone saturée (ZS), et de la ZNS en fonction de la quantité de polluants
- Revaloriser et refunctionaliser les terres après traitement
- Simplifier les méthodes d'évaluation multicritères pour expertiser l'efficacité technique, économique et environnementale des traitements mis en œuvre.

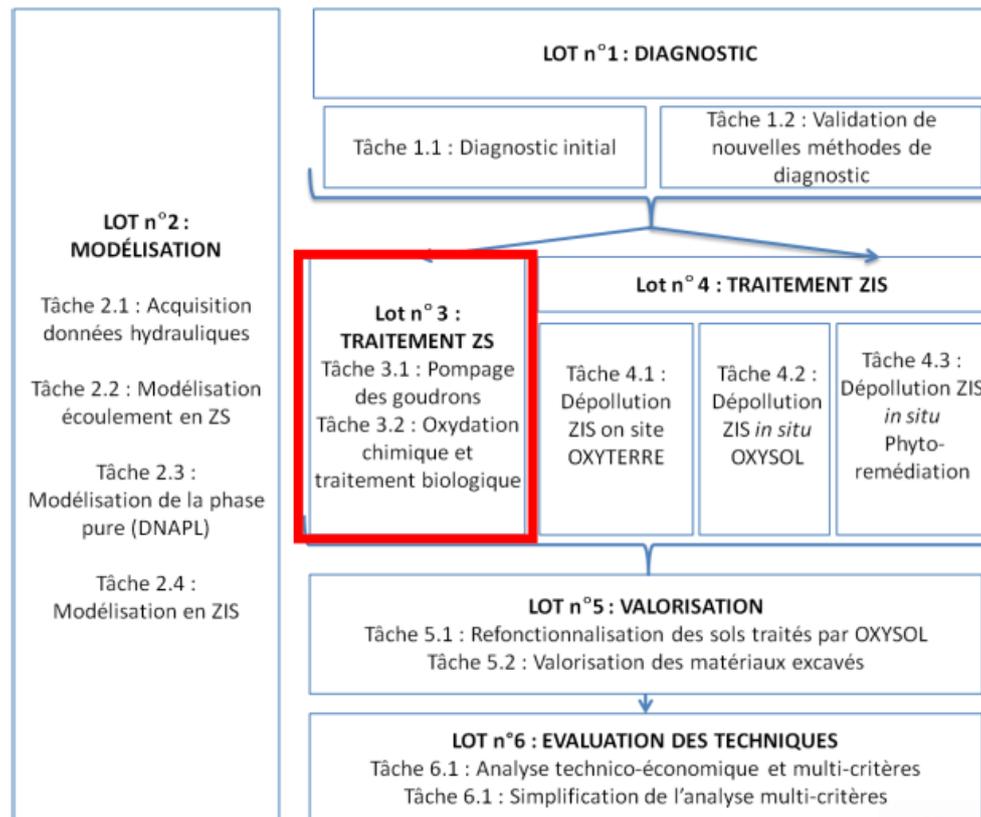


Figure 1 - Organigramme des lots du projet BIOXYAL – encadré rouge : le lot auquel appartient cette thèse

Le sujet de cette thèse fait état des travaux relatifs à la tâche 3.2 « Oxydation chimique en Zone Saturée » au sein du Lot n°3, et plus précisément à la sous-tâche 3.2a « *Essai de traitabilité et faisabilité : oxydation chimique in situ* ».

Ce traitement par oxydation chimique fait suite à une première étape de pompage avec soutien thermique du goudron libre, présent dans la zone saturée sous forme de DNAPL, tâche étudiée en parallèle de ce travail dans le cadre d'une autre thèse (Nicolas Philippe - consortium REMEA/BRGM – Lot 3.1). Les sols et le DNAPL extraits sur site proviennent en grande partie de leur zone pilote, comme détaillé dans le Chapitre II.

L'oxydation chimique peut dégrader de fortes concentrations en polluants organiques. Toutefois, en présence de phases pures (NAPL), elle sera ralentie par des limitations de mise en contact oxydant-polluant aux interfaces, notamment par les phénomènes de dissolution et diffusion, et ce d'autant plus dans un milieu poreux où le volume d'eau est restreint. Par ailleurs, une grande quantité d'oxydant est consommée par les composés de haut poids moléculaire (en vue d'une minéralisation complète) comme c'est le cas pour les goudrons de houille composés de molécules aromatiques condensées. Les gouttelettes de phase pure demanderont par conséquent un dosage élevé en oxydant pour être dégradées. Ceci signifie que la pertinence d'appliquer un traitement par oxydation est dépendante de la concentration résiduelle en

DNAPL, une trop grande quantité de phase pure risquant d'induire des difficultés techniques mais également d'augmenter les coûts du traitement. C'est pourquoi, les conclusions de ce travail de thèse et notamment l'applicabilité du traitement à l'échelle pilote ou sur le terrain sont fortement conditionnées par l'efficacité du pompage préalable avec soutien thermique. Si le goudron résiduel est présent en trop forte quantité, il serait judicieux d'envisager un traitement complémentaire d'extraction avant l'application des oxydants (Figure 2).

L'**oxydation chimique *in situ*** (ISCO) consiste à injecter un oxydant dans la zone polluée pour générer une dégradation des composés organiques dangereux. De nombreux oxydants sont déjà employés pour le traitement de sites et sols pollués (comme l'ozone, le permanganate, le persulfate ou le peroxyde d'hydrogène catalysé, connu sous le nom de réactif de Fenton), chacun présentant des avantages ou inconvénients propres aux polluants et au type de sol. Cependant, depuis quelques années, un nouvel oxydant se montre particulièrement efficace dans le traitement de nombreux contaminants (organiques comme inorganiques) en milieu aqueux. Agent double, il est à la fois un oxydant fort, capable de dégrader les polluants, mais également un séparateur physique, capable d'adsorber les composés sur les nombreux précipités ferriques libérés dans le milieu en fin de réaction. Ces précipités présentent un fort pouvoir coagulant et floculant, permettant de concentrer et décanter les résidus après dégradation. Son nom, ou plutôt leurs noms : les ferrates.

Ces oxydants empruntent des mécanismes distincts et impliquent une évolution du milieu dans lequel ils sont appliqués (oxydation, précipitation, modification du pH, relargage de sels, formation de gaz *in situ*...). L'oxydation peut être conduite jusqu'à minéralisation totale des polluants (et libération de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O) si certains critères sont respectés (concentration en oxydant, mis en contact avec la pollution, temps de réaction), mais peut également générer des sous-produits (intermédiaires réactionnels) dans le milieu, potentiellement dispersés par le mouvement de la nappe.

L'oxydation des HAP et CAP, particulièrement, peut conduire à la formation de CAP-oxygénés (CAP-O) dont le caractère polaire assure une meilleure solubilité dans l'eau, et de fait une plus grande mobilité dans l'aquifère. Ces composés peuvent donc être rapidement dispersés en aval des zones traitées (Kleineidam et al., 2004; Lundstedt et al., 2007a; Musa Bandowe et al., 2011; Schlanges et al., 2008). Certains CAP-O, notamment les formes cétones (Pedersen et al., 2004), ont été récemment reconnus comme plus dangereux que leur HAP-parents (Andersson and Achten, 2015; Durant et al., 1996; Lundstedt et al., 2007a; Sverdrup et al., 2002; Xue and Warshawsky, 2005). Cependant, aucune réglementation n'a encore été émise à leur sujet, seuls les 16 HAP définis par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US EPA) comme polluants prioritaires servent actuellement de référentiels d'étude. Travaillant avec l'oxydation en milieu naturel, il est important de considérer le risque de libération de CAP-O toxiques au même titre que toute autre réaction ou sous-produits secondaires induits par l'oxydant.

Les réactions d'oxydation peuvent donc impacter les compartiments avoisinants (zone non saturée, ou suivant l'aquifère, la zone panache en aval). Les actions dans la zone saturée sont de fait corrélées au travail de deux autres thèses du projet BIOXYVAL, celle de Bérénice Ranc (Lot 4.2) dans la zone insaturée adjacente, qui s'est intéressée au traitement par oxydation de la ZNS (Ranc, 2017). Lors de l'oxydation sur site, ces deux compartiments seront à prendre en compte simultanément.

Mais également la tâche 3.2b, le traitement biologique de la zone panache, objet de la thèse de Florian Cazals (consortium COLAS/BRGM-BIOXYVAL), dans laquelle les contaminants

sont essentiellement dissouts dans l'eau de nappe, conditions plus favorables au développement des micro-organismes.

Si les traitements d'extraction des phases pures (pompage) et d'abattement du résiduel (oxydation) se déroulent de façon efficace, la zone source doit pouvoir être recolonisée par les micro-organismes endogènes. Il est également possible d'envisager une dose légèrement moindre en oxydant (plus faible coût) ne conduisant pas à une minéralisation totale des contaminants, mais il est alors essentiel de s'assurer que la dégradation par oxydation des composés pouvant être toxiques ou trop denses soient éliminés pour ne laisser que des résidus organiques biodégradables. Le traitement biologique finaliserait dans ce cas la remédiation.

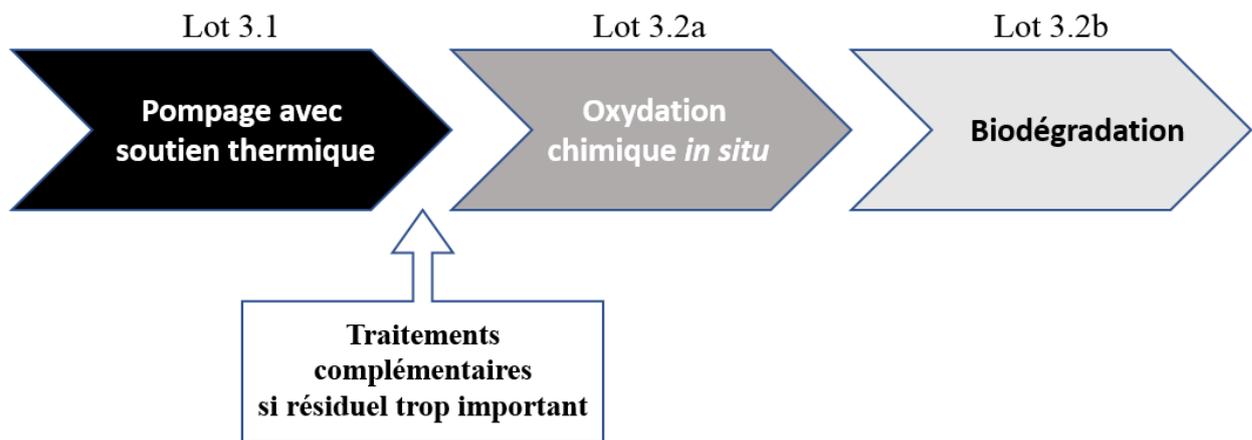


Figure 2 - Schéma de principe, succession des étapes de traitements

Ce travail de thèse cible donc la dégradation d'une concentration résiduelle en goudron, présente dans l'aquifère après pompage des phases pures, par **oxydation chimique *in situ***. Son objectif est de comprendre les mécanismes de dégradation des HAP pour chaque oxydant étudié, et particulièrement les ferrates, pour lesquels de nombreuses interrogations restent en suspens (efficacité face aux HAP, production de sous-produits oxygénés, stabilité au contact d'un sol, risques de colmatages et de mise en œuvre...). L'étude se concentre uniquement sur l'oxydation des polluants organiques de type Composés Aromatiques Polycycliques (CAP), sans tenir compte de l'évolution des contaminants métalliques, des cyanures ou autres composés présents dans le sol. Pour ce faire, l'oxydant novateur, que représentent les ferrates, va être testé par expériences batch et colonne puis comparé à des réactifs plus conventionnels comme le permanganate, le persulfate et le réactif de Fenton. La compréhension des mécanismes impliqués dans l'efficacité de dégradation des CAP et la formation de sous-produits potentiellement toxiques (CAP-O), ainsi que leur mouvement dans un milieu poreux sont autant de points clés dont la détermination est nécessaire avant d'envisager un pilote terrain.

Cet écrit comporte cinq chapitres :

Le Chapitre I synthétise les connaissances autour de la pollution des sols par du goudron de houille, des composés aromatiques le constituant et de leur comportement dans un aquifère, mais fait également l'état de l'art des techniques de dépollution de la zone saturée, en s'attardant plus particulièrement sur l'oxydation chimique *in situ*, et la description des oxydants étudiés.

Le Chapitre II présente les méthodes analytiques utilisées pour caractériser les résultats obtenus lors des expériences, ainsi que les matériaux employés, donnant notamment les premiers résultats d'analyses et caractérisation des éléments prélevés sur site et des ferrates utilisés.

Le Chapitre III synthétise les résultats obtenus lors des différentes campagnes d'expériences en condition statique de réacteur fermé (batch), pour attester de l'efficacité de l'oxydant sur les polluants et l'impact de la présence du sol en milieu simple et homogène, et ainsi mieux comprendre les mécanismes d'oxydation.

Le Chapitre IV évalue l'efficacité de deux oxydants par expériences en condition dynamique en colonnes de billes de verre ou de terre du site, en tentant de se rapprocher de conditions « réelles » pour estimer la faisabilité du traitement par injection dans le milieu poreux.

Le Chapitre V discute des points clés mis en lumière par les deux précédentes parties vis-à-vis de la faisabilité terrain.

Enfin, la Conclusion Générale et les perspectives potentielles de recherche se proposent de clore le travail.

Bonne lecture.



# CHAPITRE I : État de l'art



# 1. Introduction

Ce premier chapitre de thèse a pour objectif de synthétiser l'état des connaissances en lien avec le traitement des sites et sols pollués par du goudron de houille, et plus particulièrement la dégradation de DNAPL (*Dense Non-Aqueous Phase Liquid*) présent dans la nappe par oxydation chimique.

La première partie de cette synthèse bibliographique vise à définir les principaux termes utilisés dans le contexte des sites et sols pollués, en donnant quelques clés de compréhension sur la structure d'un sol et la composition des pollutions.

La seconde partie se focalise sur les Composés Aromatiques Polycycliques (CAP), constituants majoritaires du goudron de houille, en détaillant leurs compositions, leurs propriétés ainsi que leurs comportements au sein d'un aquifère.

En dernière partie, les différentes techniques de remédiation des nappes polluées seront abordées, en se concentrant tout particulièrement sur le traitement par oxydation chimique des CAP, et en détaillant plus amplement un oxydant en émergence, présentant un fort potentiel dans le contexte des sites et sols pollués : les ferrates.

## 2. Sites et Sols Pollués, un contexte particulier

### 2.1. Sol et aquifère : structures et terminologie

Le terme 'Sol' peut porter de nombreuses significations. Dans cette étude, il se réfère à la matrice meuble de la croûte terrestre, s'étendant de la surface jusqu'au socle lithologique, roche mère, dont il est issu suivant différents mécanismes d'altération. Au cours du temps, de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques vont transformer la roche et différencier le sol en plusieurs strates, ou **horizons**, dont les trois principaux sont A : l'horizon de surface contenant la matière organique, B : l'horizon intermédiaire résultats de l'altération du matériau minéral, et C : horizon issu de la désagrégation de la roche mère (Duchaufour, 2001; Girard et al., 2011).

La combinaison de la forte variété de roches mères, de la nature comme de la succession des processus d'altération, en incluant d'éventuels mouvements tectoniques et les modifications apportées par l'Homme, conduit à une très grande diversité de nature de sols aux propriétés physico-chimiques variés.

Dans sa structure fine, le sol est composé de particules minérales et organiques de différentes **granulométries** (cailloux et graviers > 2 mm, sables entre 50 µm et 2 mm, limons/silts entre 2 µm et 50 µm, fraction fine < 2 µm). La **matière organique fraîche** est apportée au sol depuis sa surface par dépôts de résidus d'origine végétale ou animale composant une litière. Par processus biologiques et chimiques, cette matière organique est partiellement minéralisée (dégradée jusqu'à formation de CO<sub>2</sub>), ou subit des transformations et des condensations conduisant à la formation de molécules de plus en plus complexes : l'**humification**. Les matières humiques formées portent un réseau de cycles carbonés aromatiques plus ou moins ramifiés et condensés, dont les fractions de plus grand poids moléculaire constituent l'**humus**.

Ces particules sont espacées de compartiments vides : les **pores**, créant un **réseau poreux hétérogène**. Ces pores peuvent contenir de l'air ou de l'eau en fonction de leur localisation et des conditions météorologiques. Les pores grossiers (diamètres  $>50\ \mu\text{m}$ ) et les pores moyens (entre  $10\ \mu\text{m}$  et  $50\ \mu\text{m}$ ) contiendront essentiellement de l'air ou de l'eau libre, alors que les pores fins (de  $0,2\ \mu\text{m}$  à  $10\ \mu\text{m}$ ) retiendront l'eau capillaire, et les pores très fins ( $<0,2\ \mu\text{m}$ ) contiendront de l'eau liée aux particules du sol (Duchaufour, 2001). La capacité d'un sol à laisser s'écouler les fluides est caractérisée par sa **perméabilité**.

L'eau météorique s'infiltré dans le sol via ce réseau poreux jusqu'à atteindre une couche imperméable : l'**aquiclude**. Un **aquifère** correspond à un sol, ou à une structure géologique, suffisamment perméable pour permettre une circulation d'eau. Si cette eau s'accumule au-dessus de l'aquiclude, on parlera alors de **nappe**.

Notons qu'une variation brutale de la granulométrie du sol, et de fait de la perméabilité du milieu, peut conduire à la formation de nappes dites "perchées" au-dessus de l'aquiclude et de la nappe (cas observés sur certains sols alluviaux).

Les zones du sol contenant l'eau de nappe sont nommées « **zones saturées** » (ZS), en opposition au sol sus-jacent contenant les gaz et une part d'humidité, la « **zone vadose** » ou zone non saturée (ZNS). Entre ces deux zones réside l'**aquitard** : un domaine intermédiaire d'écoulements lents, où l'eau remonte vers le sol insaturé par les pores fins, appelé **frange capillaire** (Figure 3).

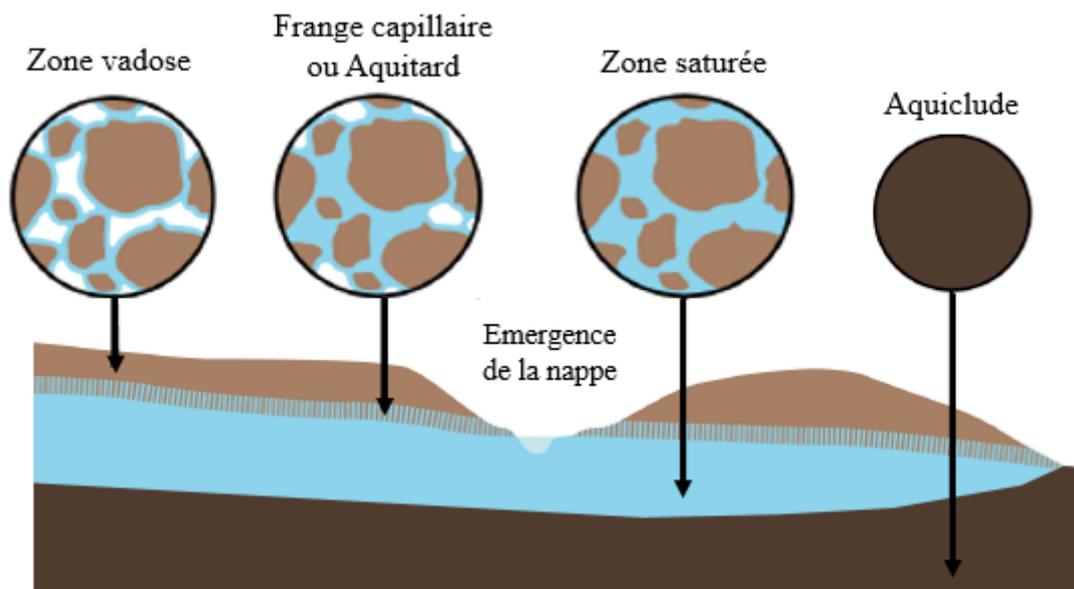


Figure 3 - Schéma des différents compartiments d'un sol, (Figure adaptée de Maire, 2018)

La quantité d'eau présente dans la nappe va dépendre des conditions d'approvisionnement et d'écoulement de l'aquifère (eau météoriques, fontes de neiges/glaces, sources souterraines ...). Elle peut varier au cours du temps et générer des mouvements de nappes de plus ou moins grandes amplitudes. Les zones du sol impactées par ces variations sont appelées **zones de battement**.

Lors d'un apport suffisant en oxygène (sous forme gazeuse ou dissous dans l'eau), le milieu est en condition **aérobie**, alors qu'en l'absence de celui-ci on parle d'un milieu **anoxique** ou en condition **anaérobie**. Ces paramètres peuvent grandement influencer les propriétés du sol, notamment le **potentiel d'oxydo-réduction (Eh)** de l'eau qui contrôle les réactions d'oxydation et/ou de réduction (réactions présentées dans le § 4.2), susceptibles d'avoir lieu au sein du sol.

Ces réactions, étapes clés de la **pédogénèse** (formation du sol), vont, entre autres, influencer la forme chimique des espèces minérales présentes. Avec le fer par exemple, (élément omniprésent dans la majorité des sols), si le milieu est riche en oxygène avec un Eh entre 450 et 800 mV, les réactions d'oxydation sont favorisées formant des oxydes et hydroxydes ferriques (Fe<sup>III</sup>). Entre 0 mV et 450 mV, le milieu est **hypoxique** : l'oxygène gazeux ou dissous est faible, et selon le pH de l'eau, une réduction partielle du Fe(OH)<sub>3</sub> (Fe<sup>III</sup>) peut former des formes ferreuses (Fe<sup>II</sup>). Enfin, pour des potentiels négatifs, le milieu est **anoxique et réducteur**, la réduction des oxydes de fer sont effectives même à pH 7 formant des sels mixtes ferreux-ferriques peu solubles, apportant une teinte grise-verdâtre à la terre (Duchaufour, 2001, p75).

Le **pH du sol** est défini par la présence de certains ions spécifiques, qui au contact de l'eau, influencent la quantité d'ions H<sup>+</sup> ou HO<sup>-</sup> en solution. A pH inférieur à 7, le sol est **acide** : il contient des ions H<sup>+</sup> libres ou des ions Al<sup>3+</sup> capables de décomposer l'eau selon l'équation 1.

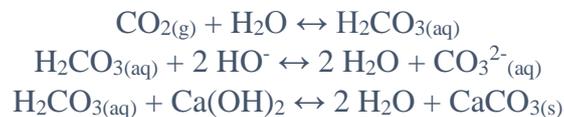


L'acidité du sol peut avoir une origine minérale mais également organique ou induite biologiquement.

A pH supérieur à 7, on parle d'un sol **basique**. Certains cations peuvent être échangés avec des H<sup>+</sup> en solution, comme le Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup> selon l'équation 2, augmentant ainsi le pH de l'eau.



Si du CO<sub>2</sub> est présent, il sera piégé en solution sous forme de carbonates selon les réactions suivantes (Equations 3 - exemple avec le calcium, mais également possible pour les autres cations).



*Équations 3 – Système calco-carbonique : équilibres entre CO<sub>2</sub> et carbonates*

En général, la présence de ces cations ne modifie pas le pH au-delà de 9, sauf dans le cas d'une forte concentration en Na<sup>+</sup> (sols salsodiques ou alcalins) dans lesquels l'hydrolyse des argiles sodiques peut provoquer une alcalinisation du milieu (équation 4, Duchaufour, 2001).



Le pH du sol est donc intrinsèquement lié à sa **capacité d'échange cationique** CEC (quantité de cations que le sol peut retenir à un pH donné).

Le sol comme les aquifères vont subir des évolutions naturelles au cours du temps, mais ils peuvent également être témoins de transformations induites par les activités humaines, dont certaines vont induire des modifications importantes des leurs propriétés.

## 2.2. Le cas particulier des sols pollués

Un **sol pollué**, tel que défini par le Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire, est *un sol impacté par l'activité humaine via l'introduction, directe (déversements) ou indirecte (infiltrations, retombées atmosphériques...), d'une pollution : substances, préparations, chaleur ou bruit susceptibles de contribuer ou causer un danger pour la santé humaine, ou des détériorations aux ressources biologiques, aux écosystèmes ou aux biens matériels.*

La pollution ponctuelle présente un caractère concentré, à savoir des teneurs souvent élevées sur une surface réduite (quelques dizaines d'hectares au maximum). Elle se différencie des pollutions diffuses, comme celles dues à certaines pratiques agricoles ou aux retombées de la pollution automobile près des grands axes routiers.

En France, la localisation et les données historiques d'un grand nombre d'anciens sites industriels sont recensés dans la base de données BASIAS, alors que les sols pollués (ou suspectés être pollués) et appelant une action des pouvoirs publics, sont eux documentés dans la base de données BASOL.

En juin 2019, 7 060 sites pollués sont inventoriés dans la base de données BASOL, dont seulement 13,1% présentent des niveaux de pollution suffisamment bas après évaluation et/ou travaux et ne nécessitent donc pas de surveillance particulière.

En revanche, 17,1% de ces sites et sols pollués (SSP) présentent une pollution avérée nécessitant des actions supplémentaires, 13,5% des sites sont en cours de travaux et 47% de ces sites ont d'ores et déjà été traités mais sont soumis à surveillance ou restriction d'usage. Les 12,3% des sites restants étant mis en sécurité avec nécessité d'un diagnostic.

Parmi les impacts constatés, 72,6% concernent la qualité des eaux souterraines.

De nombreuses substances sont identifiées et regroupées en grandes classes de polluants (Figure 4).

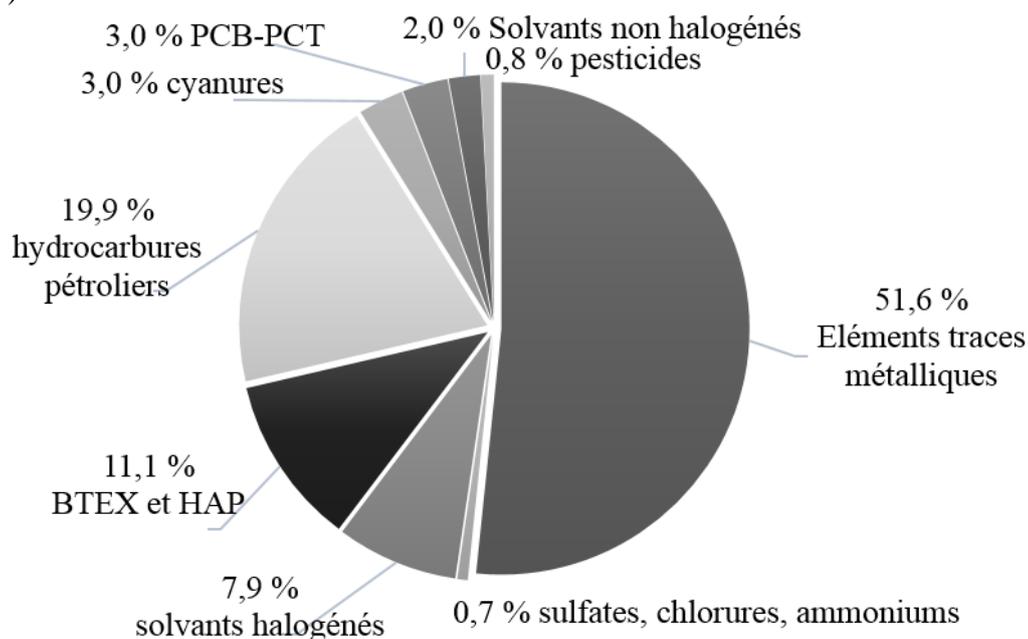


Figure 4 - Occurrence des principales pollutions constatées parmi les sols et nappes d'eau souterraines pollués recensés en France, juin 2019 – BASOL

Les éléments traces métalliques (arsenic, baryum, cadmium, cobalt, chrome, cuivre, mercure, molybdène, nickel, plomb, sélénium, et zinc) représentent un peu plus de la moitié des pollutions rencontrées. Les hydrocarbures de type pétroliers occupent la seconde position (19,9%), suivis des composés aromatiques mono et polycycliques (BTEX et HAP 11,1%).

Les sites pollués peuvent présenter des contaminations multiples selon leur passé historique et les phénomènes d'atténuation naturelle (pouvant transformer une partie des polluants).

Un même recensement, effectué à échelle Européenne (39 pays) par l'European Environment Agency (EEA), estime à 2,5 millions le nombre de sites potentiellement pollués.

Seuls 342 000 de ces sites ont pu être identifiés (juin 2019), dont 15% ont déjà bénéficié d'une action de dépollution. La proportion des polluants varie légèrement à l'échelle des 39 pays, les principaux étant, comme pour la France, les éléments traces métalliques (34,8%), les hydrocarbures pétroliers (23,8%) et les composés aromatiques (20,3%).

La nature et le niveau de pollution des sols sont souvent corrélés à une activité industrielle particulière comme la synthèse chimique, la raffinerie, le stockage, la distribution, le transport et/ou la gestion des déchets d'autres secteurs (pharmaceutiques, station essences, agroalimentaire...). Les friches industrielles représentent souvent un enjeu sanitaire important, mais également économique, notamment lorsque le terrain qu'elles occupent possède un intérêt foncier (proximité de zones urbaines, emplacement stratégique). La dépollution de ces sols peut alors se montrer stratégique (vente ou location du terrain) ou obligatoire (risque sanitaire, arrêté préfectoral...).

## 2.3. Pollutions liées aux activités de sites sidérurgique et de cokéfaction

### 2.3.1. Objectif des unités industrielles

Les sites sidérurgiques ont pour objectif le traitement de minerais afin d'en extraire et purifier le fer, et de réaliser des alliages comme la fonte et l'acier. Cette extraction est effectuée à fortes températures (900 – 1500 °C) dans des hauts fourneaux.

Le combustible utilisé pour alimenter les hauts fourneaux était initialement le charbon de bois, mais fût supplanté au XVII<sup>ème</sup> siècle par la découverte du procédé de purification du charbon de terre (ou charbon de houille). Le jumelage d'une usine sidérurgique avec une cokerie devint quasi systématique, celle-ci ayant pour objectif de purifier le charbon « géologique » dans des fours à forte température (700 - 1 350 °C) pour le transformer en coke (haute teneur en carbone).

Ce coke possédait de meilleures propriétés physiques et chimiques (tenue mécanique, grande porosité et grande pureté), et surtout un plus fort pouvoir calorifique que le charbon de bois.

### 2.3.2. Formation de sous-produits

Le traitement des minerais de fer génère divers sous-produits : les laitiers (la gangue minérale fondue appauvrie en fer pouvant contenir d'autres métaux), mais également des cendres, de fines particules et du gaz (CO, HAP, H<sub>2</sub>S, SO<sub>x</sub> et NO<sub>x</sub>) en tête de cheminée. Le traitement de la fonte peut entraîner une pollution métallique (Pb, Cr, Ni, Zn, Mn...).

La transformation de la houille en coke génère quant à elle deux types de sous-produits :

- le gaz de houille, composé à 50% H<sub>2</sub>, 32% CH<sub>4</sub>, 8% CO, et d'un mélange d'acétylène, éthylène, oxydes de carbone, benzols, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HCN...
- le goudron de houille, plus ou moins visqueux, constitués d'un mélange complexe de paraffines, d'hydrocarbures, de HAP, de phénols, de composés hétérocycliques, de BTEX...

Les proportions de chacun des éléments d'un goudron de houille sont dépendantes du charbon utilisé et du processus de cokéfaction, notamment la température imposée lors du procédé (Wehrer et al., 2011). Ainsi, à basse température (jusqu'à 700 °C) des composés aromatiques hétérocycliques issus de la matière organique naturelle fossilisée seront retrouvés dans le goudron (Rhodes, 1945), alors qu'à haute température (900 - 1 200°C) la matière organique sera condensée : la composition du goudron ne sera alors plus représentative de l'origine du charbon (Smith et al., 1966). Birak and Miller, (2009) ont comparé la composition

de nombreux goudrons et révèlent une forte différence de composition entre les goudrons synthétisés aux États-Unis et en Europe, principalement dû aux procédés mis en œuvre, les charbons étant souvent traités à basse température en Europe (Rhodes, 1945), alors que les procédés à haute température étaient généralement privilégiés aux États-Unis.

La composition des goudrons est caractérisée par une forte proportion de CAP, dont les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) (Benhabib et al., 2010; Birak and Miller, 2009; Brown et al., 2006; Rhodes, 1945). Plus de 10 000 composés différents peuvent constituer un goudron de houille (NIOSH, 1977), certaines molécules pouvant contenir jusqu'à 210 cycles aromatiques (Morgan et al., 2008).

Le coke sortant du four à 1000 °C est refroidi à l'eau, ce qui permet de le purifier de sa teneur en soufre par la mobilisation de sulfates (eaux soufrées).

Les gaz formés peuvent être barbotés dans un bain « froid » d'acide sulfurique ou d'eau pour extraire l'ammoniac, ce qui génère des sulfates d'ammonium ou une eau ammoniacale. Cette eau ammoniacale pouvait également concentrer une grande quantité de phénols et crésols venant des gaz (jusqu'à 16 g/L) (Broholm and Arvin, 2000).

Les opérations industrielles réalisées sur ces sites peuvent donc engendrer des sources de pollutions multiples, et de fait, des teneurs variables en métaux, goudrons, composés aromatiques (BTEX, HAP, CAP), cyanures et sulfates.

Les goudrons de houille étaient usuellement déversés dans des crassiers (creusés dans le sol), générant des zones fortement impactées par des phases pures (composés organiques anthropiques concentrés, non miscibles à l'eau, aussi appelés NAPL (*Non Aqueous Phase Liquids*)). Les polluants diffusent à partir de ces « zones sources » selon des panaches de contamination, ce qui complexifie leur traitement.

### 3. Les Composés Aromatiques Polycycliques CAP

#### 3.1. Structures et caractéristiques physico-chimiques

Les Composés Aromatiques Polycycliques sont des molécules organiques formées de plusieurs cycles aromatiques condensés, le plus souvent benzéniques (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), mais des cycles à 5 ou plus de 6 carbones existent également, ainsi que des variantes contenant des hétéroatomes (notamment oxygène O, azote N ou soufre S).

##### 3.1.1. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

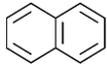
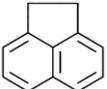
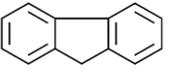
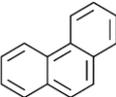
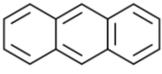
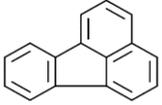
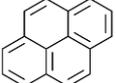
Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des composés ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène.

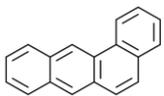
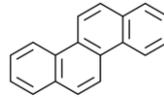
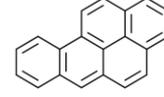
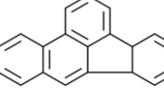
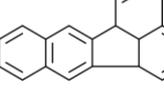
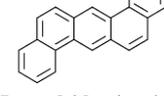
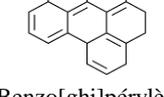
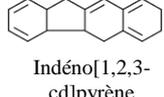
Ils peuvent être **générés naturellement** par certaines plantes (origine biogénique), formés lors de la maturation thermique de matières organiques (charbons et pétroles, matière organique fossile), ou encore créés par combustions incomplètes et/ou pyrolyse de matière organique naturelle (origine pyrolytique) lors de feux de forêts par exemple.

Les HAP **d'origine anthropique** sont principalement générés lors de mécanismes pyrolytiques (combustion), ou lors de traitements de matières organiques fossiles comme l'exploitation de pétroles ou de charbons : origine pétrogénique (Tolosa et al., 1996).

Aujourd'hui, plus de 130 molécules de la famille des HAP sont recensées. Seize ont été listées par l'US-EPA (United States Environmental Protection Agency) en tant que polluants prioritaires de par leur toxicité (Cancérogènes, Mutagènes et/ou Reprotoxiques), leur bioaccumulation et leur persistance dans l'environnement (Tableau 1) (Keith and Telliard, 1979). Cette liste permet d'établir un référentiel commun entre chaque étude, mais restreint néanmoins la considération de la pollution à un faible nombre de représentants, et ignore les formes substituées, ramifiées ou contenant des hétéroatomes qui peuvent représenter une part non négligeable de la contamination.

Table 1 - Structure des 16 HAP (US-EPA) et leur principales propriétés physico-chimiques (Bases de données ChemSpider ChemIDplus, Arp et al. 2014; van Noort, 2009; Yalkowsky and Valvani, 1979)

HAP	Abréviation	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité (liquide ou solide)	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Pression de vapeur (Pa)	Coefficient de partage octanol-eau (log $K_{ow}$ )	Coefficient de partage carbone organique-eau (log $K_{oc}$ )
 Naphthalène	Naph	$C_{10}H_8$	128,2	1,161 (20°C)	$3,2 \cdot 10^1$ (25°C)	$1,1 \cdot 10^1$ (25°C)	3,40	3,10
 Acénaphtylène	Acy	$C_{12}H_8$	152,19	1,194	3,9 (25°C)	$3,0 \cdot 10^{-1}$ (25°C)	3,94	1,40
 Acénaphtène	Ace	$C_{12}H_{10}$	154,21	1,225 (20°C)	3,7 (25°C)	$3,6 \cdot 10^{-1}$ (25°C)	3,92	3,66
 Fluorène	Fluo	$C_{13}H_{10}$	166,2	1,181 (20°C)	2,0 (25°C)	$9,0 \cdot 10^{-2}$ (20°C)	4,18	3,89
 Phénanthrène	Phe	$C_{14}H_{10}$	178,23	1,179 (20°C)	1,2 (25°C)	$9,1 \cdot 10^{-2}$ (20°C)	4,57	4,18
 Anthracène	Ant	$C_{14}H_{10}$	178,23	1,280 (25°C)	1,3 (25°C)	$5,5 \cdot 10^{-2}$ (25°C)	4,45	4,41
 Fluoranthène	Flua	$C_{16}H_{10}$	202,26	1,252 (20°C)	$2,6 \cdot 10^{-1}$ (25°C)	$1,2 \cdot 10^{-3}$ (25°C)	5,10	4,86
 Pyrène	Pyr	$C_{16}H_{10}$	202,26	1,271 (23°C)	$1,3 \cdot 10^{-1}$ (25°C)	$8,0 \cdot 10^{-2}$	5,32	4,83

 Benzo[a]anthracène	B[a]A	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29	1,174	5,7.10 <sup>-3</sup>	1,9.10 <sup>-5</sup>	5,61	5,30
 Chrysène	Chry	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	1,274 (20°C)	2,0.10 <sup>-3</sup> (25°C)	8,4.10 <sup>-5</sup> (25°C)	5,92	5,55
 Benzo[a]pyrène	B[a]P	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	1,351	3,1.10 <sup>-3</sup> (25°C)	7,3.10 <sup>-7</sup> (25°C)	6,00	9,47
 Benzo[b]fluoranthène	B[b]F	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	1,287	1,2.10 <sup>-2</sup> (20°C)	6,7.10 <sup>-5</sup> (20°C)	6,57	5,59
 Benzo[k]fluoranthène	B[k]F	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	1,287	7,6.10 <sup>-4</sup> (25°C)	3,5.10 <sup>-5</sup>	6,84	5,90
 Benzo[ah]anthracène	B[ah]A	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278,35	1,282	5,0.10 <sup>-4</sup> (25°C)	1,3.10 <sup>-8</sup> (20°C)	6,70	6,15
 Benzo[ghi]pérylène	B[ghi]P	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	276,3	1,329 (20°C)	2,6.10 <sup>-4</sup> (25°C)	1,4.10 <sup>-8</sup>	6,50	6,03
 Indéno[1,2,3-cd]pyrène	I[cd]P	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,34	ND*	6,2.10 <sup>-2</sup> (20°C)	1,3.10 <sup>-8</sup> (20°C)	6,60	6,80

Les HAP sont des composés hydrophobes et apolaires donc peu solubles dans l'eau. Cette hydrophobicité augmente avec leur poids moléculaire. Le caractère hydrophobe des HAP peut être quantifié par la détermination du coefficient de partage octanol-eau (log Kow) (tableau 1). Le Kow sert également d'indicateur vis-à-vis de la capacité d'adsorption des HAP sur une surface hydrophobe.

Les HAP ont une densité supérieure à celle de l'eau. Ils forment, lorsque leur quantité le permet, des Phases Denses Liquides Non Aqueuses, ou DNAPL (*Dense Non-Aqueous Phase Liquids*). En présence de composés de faible densité capables de les co-solvater (comme par exemple les hydrocarbures monocycliques comme les BTEX, pour Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes), certains HAP de petite taille peuvent temporairement s'accumuler en surface de l'eau sous forme de LNAPL (*Light Non Aqueous Phase Liquids*).

Les HAP peuvent être subdivisés en deux groupes : les composés de faibles poids moléculaires (ou HAP "légers") de 2 à 4 cycles aromatiques, et les HAP de hauts poids moléculaires (dits "lourds") de plus de 4 cycles. Leurs comportements diffèrent, notamment

d'un point de vue de leur solubilisation dans l'eau, leur co-solvation ("dans" un solvant ou entre eux) et de leur volatilisation au contact de l'air.

La faible solubilité et volatilité des HAP "lourds", combinées à leur forte affinité pour les surfaces hydrophobes contribuent au caractère persistant de ces polluants dans les sols (par adsorption sur les phases minérales et organiques présentes).

### **3.1.2. Les Composés Aromatiques Polycycliques polaires (CAP-polaires)**

Ces composés présentent une structure moléculaire semblable à celle des HAP, avec au moins un hétéroatome (principalement Oxygène, Azote ou Soufre) substitué un carbone ou un hydrogène. La structure aromatique confère à ces CAP polaires une grande stabilité, d'où une persistance dans l'environnement semblable à celle des HAP.

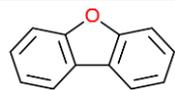
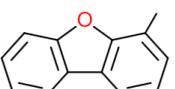
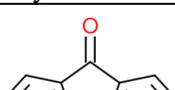
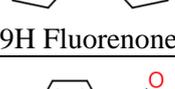
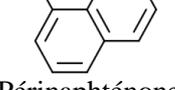
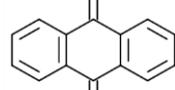
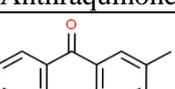
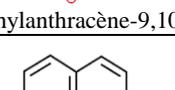
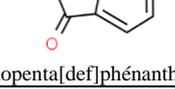
Les CAP-polaires sont initialement issus des mêmes sources naturelles et anthropiques que les HAP. Par exemple, un goudron formé à basse température (700 °C) contiendra une plus grande proportion de phénols et de composés aromatiques hétérocycliques (O, N, S), alors qu'à forte température, la formation des HAP est favorisée (Adam, 1932). Un goudron frais peut ainsi contenir des formes d'oxaarènes (CAP-O), d'azaarènes (CAP-N) et de thiaaarènes (CAP-S) (Benhabib et al., 2010; Biache, 2010; Biache et al., 2011; Hanser et al., 2015; Schlanges et al., 2008).

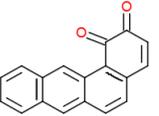
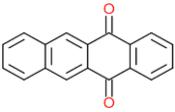
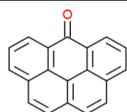
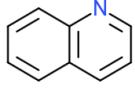
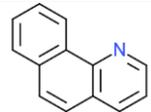
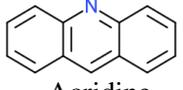
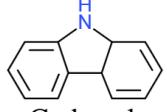
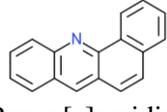
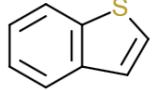
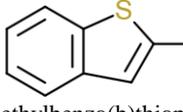
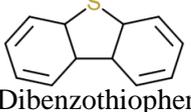
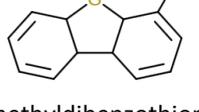
De plus, certains CAP-polaires peuvent être générés au cours du temps selon différents processus de transformation des HAP : atténuation naturelle (Bandowe et al., 2014; Biache et al., 2013), photo-oxydation (Rivas et al., 2000), oxydation chimique au contact de l'air (Biache et al., 2011) ou en contexte de remédiation par un oxydant (par exemple, Lundstedt et al., 2007a, 2003; Peings et al., 2015; Ranc et al., 2017; Usman et al., 2013), ou encore par transformation biologique (Bezalel et al., 1996; Biache et al., 2017; Dean-Ross et al., 2002; Lundstedt et al., 2007a).

Les CAP polaires ne sont, à ce jour, pas inclus dans la liste des polluants prioritaires de l'US EPA, ni pris en compte dans les réglementations environnementales. Pourtant, de nombreuses études font état de leur caractère cancérigène, mutagène et génotoxique, et montrent parfois un effet toxique supérieur aux HAP de structure équivalente (Andersson and Achten, 2015; Durant et al., 1996; Lundstedt et al., 2007a; Sverdrup et al., 2002; Xue and Warshawsky, 2005). Les formes cétones des CAP-oxygénés, en particulier, montrent les propriétés mutagènes les plus importantes (Pedersen et al., 2004).

Depuis les années 1990, un intérêt croissant est porté à ces composés (le nombre d'études s'intéressant aux CAP polaires est de plus en plus important) (Boulangé, 2017). Certains de ces CAP Polaires ont été observés dans des sites pollués par des activités liées à l'industrie du charbon (cokéfaction, gazéification) (Boulangé, 2017; Boulangé et al., 2019a; Ranc et al., 2017) (Tableau 2).

Table 2 - Structure et propriétés des Composés Aromatiques Polycycliques polaires étudiés dans le cadre de ce travail de thèse (données issues de bases de données Chempid, ChemIDplus, Lookchem, Pubchem, ainsi que d'autres travaux de synthèse et publications)

CAP - polaire	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité (liquide ou solide)	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Pression de vapeur (Pa)	Coefficient de partage octanol-eau (log K <sub>ow</sub> )	Coefficient de partage carbone organique-eau (log K <sub>oc</sub> )
<b>CAP Oxygénés</b>							
 Dibenzofurane	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	168,2	1,197	5,29 (25°C)	0,59 (25°C)	4,12	3,56.10 <sup>3</sup>
 4-Méthyl dibenzofurane	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	182,222	1,16	0,495 (25°C)	0,19 (25°C)	4,16	4,36.10 <sup>3</sup>
 9H Fluorenone	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O	180,2	0,9 (25°C)	3,7 (25°C)	7,6.10 <sup>-3</sup> (25°C)	3,58	1,75.10 <sup>3</sup>
 Périnaphténone	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O	180,2	1,27	5,47 (25°C)	4,24.10 <sup>-3</sup> (25°C)	3,45	1,49-1,78.10 <sup>3</sup>
 Anthraquinone	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O	208,2	1,31	1,35 (25°C)	1,55.10 <sup>-5</sup> (25°C)	3,39	1,73.10 <sup>3</sup>
 2-Méthylantracène-9,10-dione	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	222,2	1,27	1,20 (25°C)	1,16.10 <sup>-4</sup> (25°C)	3,89	2,68.10 <sup>3</sup>
 Cyclopenta[def]phénanthrone	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	204,2	1,38	0,94 (25°C)	3,56.10 <sup>-4</sup> (25°C)	4,14	4,97.10 <sup>3</sup>
 Benzo[a]fluorénone	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O	230,3	1,3	0,22 (25°C)	5,16.10 <sup>-5</sup> (25°C)	4,73	1,87.10 <sup>3</sup>
 Benzanthrone	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O	230,3	1,29	0,18 (25°C)	2,95.10 <sup>-5</sup> (25°C)	4,81	2,35.10 <sup>3</sup>

 benzo[a]anthracene-1,2-dione	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	258,3	1,34	0,29 (25°C)	1,81.10 <sup>-6</sup> (25°C)	4,40	3,34.10 <sup>3</sup>
 Naphtacène-5,12-dione	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	258,3	1,34	0,23 (25°C)	4,67.10 <sup>-6</sup> (25°C)	4,52	5,78.10 <sup>3</sup>
 Benzo[cd]pyrénone	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> O	254,3	1,40	0,05 (25°C)	2,01.10 <sup>-6</sup> (25°C)	5,31	1,84.10 <sup>4</sup>
<b>CAP Azotés</b>							
 Quinoline	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	129,2	1,11	6110 (25°C)	7,19 (25°C)	2,03	2,83.10 <sup>2</sup> (pH 7,4)
 Benzo[h]quinoline	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	179,2	1,2	5,08 (25°C)	1,81.10 <sup>-2</sup> (25°C)	3,43	1,34.10 <sup>3</sup> (pH 7,4)
 Acridine	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	179,2	1,19	44,7 (25°C)	3,45.10 <sup>-3</sup> (25°C)	3,40	1,54.10 <sup>3</sup> (pH 7,4)
 Carbazole	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	167,2	1,23	1,2 (25°C)	2,4.10 <sup>-2</sup> (25°C)	3,72	2,66.10 <sup>3</sup> (pH 7,4)
 Benzo[c]acridine	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N	229,3	1,2	0,356 (25°C)	7,24.10 <sup>-5</sup> (25°C)	4,63	8,12.10 <sup>3</sup> (pH 7,4)
<b>CAP soufrés</b>							
 Benzothiophene	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S	134,2	1,19	130 (25°C)	13,2 (25°C)	4,38	1,95.10 <sup>3</sup>
 2-methylbenzo(b)thiophene	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> S	148,2	1,1	52,4 (25°C)	1,27 (25°C)	3,71	2,97.10 <sup>3</sup>
 Dibenzothiophene	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	184,3	1,25	0,88 (25°C)	2,2.10 <sup>-2</sup> (25°C)	4,38	5,70.10 <sup>3</sup>
 4-methyldibenzothiophene	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	198,3	1,2	0,26 (25°C)	9,33.10 <sup>-3</sup> (25°C)	4,84	8,06.10 <sup>3</sup>

La présence d'un hétéroatome plus électronégatif que le carbone induit une polarité au sein de ces molécules, ce qui favorise leur solubilité dans l'eau grâce aux stabilisations par liaisons hydrogènes, bien plus fortes que les liaisons de Van der Waals des cycles aromatiques (Biache, 2010; Lemiere et al., 2008).

Dans un goudron de houille originel, les CAP polaires représentent environ 13% à 19,1% des CAP totaux, alors que dans les eaux de lixiviation du même goudron, les CAP polaires peuvent représenter entre 51 et 69% (Boulangé et al., 2019a; Schlanges et al., 2008). Cette solubilité accrue par rapport aux HAP confère aux CAP polaires une plus forte mobilité au sein du sol donc potentiellement un pouvoir dispersif plus important.

## 3.2. Pollution des sols par les CAP : interactions

### 3.2.1. Répartition et évolution de la pollution dans le sol

#### 3.2.1.1. Répartition de la pollution dans chaque compartiment du sol

Dans le contexte d'anciens sites industriels de type cokerie, le goudron de houille, sous-produit de cokéfaction, était souvent considéré comme un déchet. Il pouvait être distillé pour en extraire la créosote, les phénols, les benzols ou le naphthalène, si les installations le permettaient, mais bien souvent le goudron était stocké dans des cuves enterrées, des bassins, ou jeté dans les crassiers de l'usine (à même le sol), du temps où la législation de gestion des déchets n'était pas encore renforcée. Les déversements ayant généré les sols pollués par les CAP sont donc d'origines accidentelles (fuites au niveau des ouvrages, accidents) ou font suite à de mauvaises pratiques de gestion des déchets.

- Depuis son point de contact avec le sol, les éléments les plus légers (BTEX, naphthalène...) vont être partiellement évaporé tandis que le reste du mélange complexe de molécules va migrer gravitairement au travers de la zone insaturée.
- Lors de sa progression dans le milieu poreux, les composés de plus haut poids moléculaire vont préférentiellement s'adsorber sur les particules du sol (minérales et matière organique), tandis que les composés de plus faible poids moléculaire vont poursuivre leur évaporation au contact de l'air du sol, générant une différenciation progressive et un enrichissement en composés de poids moléculaire intermédiaire. Ces processus combinés sont évoqués dans d'autres études comme un effet de séparation chromatographique de subsurface (induits par le milieu poreux) (Bastow et al., 2007; Scherr et al., 2016). Une accumulation de composés "lourds" dans les premières couches du sol est ainsi observée (Birak and Miller, 2009), montrant même la disparition quasi-totale des éléments de 4 à 6 cycles benzéniques condensés au niveau du toit de la nappe (Totsche et al., 2003).
- Arrivé au toit de la nappe, le goudron va subir une séparation : les composés de densité inférieure à l'eau vont s'accumuler à la surface de l'eau et former une zone saturée en LNAPL, tandis que les composés plus denses vont poursuivre leur transfert gravitaire jusqu'à la couche imperméable du substratum sur laquelle ils s'accumulent sous la forme de DNAPL (Figure 5). Un enrichissement en HAP de faible poids moléculaire comme le naphthalène a pu être observé dans ces DNAPL (Birak and Miller, 2009). Au contact de l'eau, les éléments les plus solubles entament leur dissolution et migration dans le sens d'écoulement de la nappe.

Ainsi, les zones fortement contaminées en polluant, pouvant contenir des phases pures de goudron sont appelées **zones sources**. Depuis ces réservoirs, les pollutions se propagent par différents phénomènes (diffusion, dispersion, solubilisation, évaporation...) et contaminent les zones saines avoisinantes formant ainsi un **panache**.

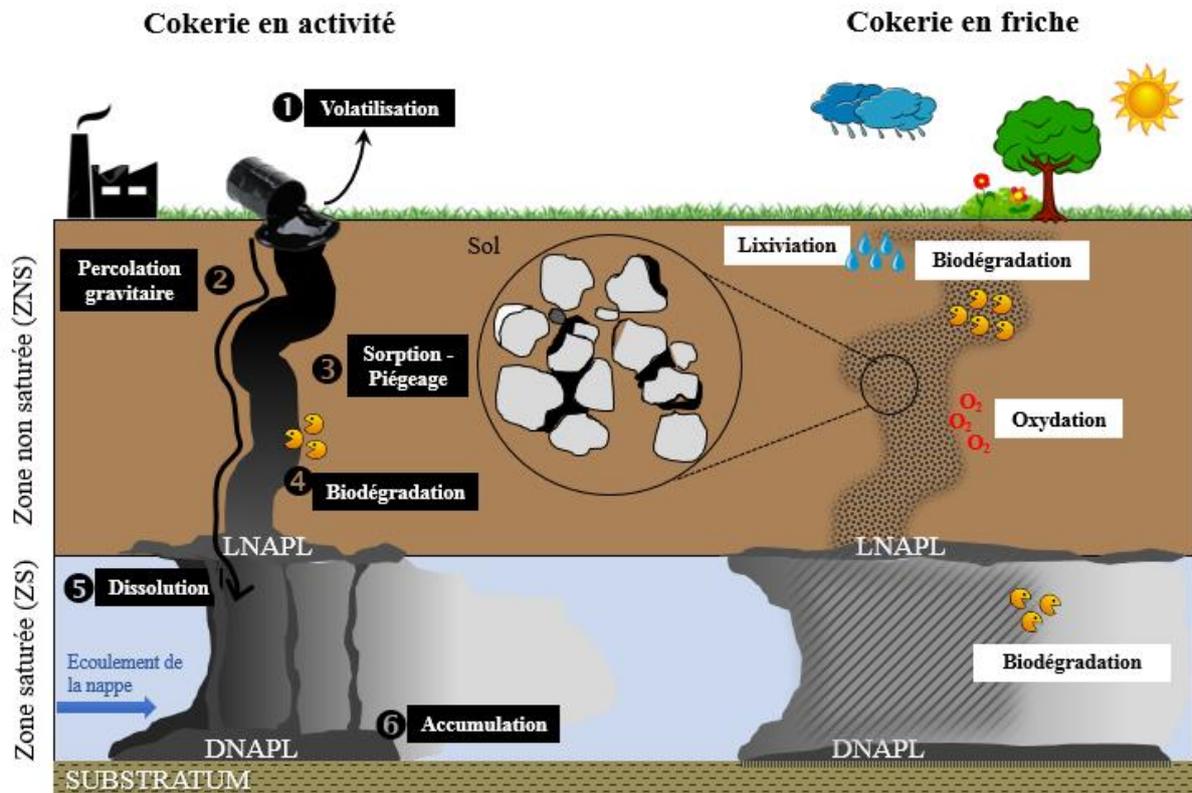


Figure 5 - Répartition et évolution d'une pollution par du goudron de houille dans un sol

### 3.2.1.2. Évolution de la pollution au cours du temps : phénomènes principaux

Chaque zone contaminée va évoluer dans le temps suivant des phénomènes distincts de **vieillessement** ou d'**altérations** (*oldering, weathering*). En parallèle des phénomènes d'évaporation et de solubilisation évoqués précédemment, les phénomènes de sorptions sur les phases organiques et minérales du milieu poreux peuvent évoluer vers un piégeage des composés par encapsulation dans les microporosités ou migration au sein de la matière organique conduisant à une forte rétention. Des phénomènes de transformation par oxydation abiotique ou dégradation biologique vont également modifier la composition et les propriétés des polluants.

La **volatilisation** des goudrons a lieu essentiellement en surface ou dans la zone non saturée du sol. L'évaporation au fil du temps des composés légers, qui contribuent fortement au caractère liquide des polluants, conduit à la formation d'un goudron résiduel solidifié.

Tout au long des transferts des polluants dans le sol, au sein de la ZS ou de la ZNS, deux phénomènes de **sorptions** entrent en jeu pour expliquer les interactions entre polluants et matrices du sous-sol :

- l'**adsorption**, caractérisée par l'accumulation des molécules en surface des phases organiques ou minérales, répondant à des interactions électrostatiques ou physiques (forces de van der Waals) faibles, réversibles, ou à des stabilisations chimiques (de type liaisons covalentes) plus fortes, souvent irréversibles.
- l'**absorption**, qui correspond à une accumulation au sein du volume des matrices du sol, par incorporation, diffusion et migration, phénomènes plus lents.

Ces stabilisations ne sont pas destructives vis-à-vis des CAP.

Ils sont de préférence adsorbés sur les phases minérales et organiques du sol par interactions hydrophobes (Bandowe and Wilcke, 2010; Lemièrre et al., 2008). L'adsorption des HAP sur la matière organique d'origine anthropique comme le charbon ou le coke peut être jusqu'à 100 fois plus importante que sur une matière organique naturelle (Grathwohl, 1990). Gaboriau et Saada (2001) ont montré que le phénanthrène s'adsorbe 4000 fois plus sur des kaolinites imbibées d'huile pétrolière lourde que sur le minéral seul, indiquant des interactions préférentielles sur une matière organique fossile plutôt que sur la matrice minérale. D'autre part, certaines granulométries fines des sols (argile, limon) peuvent stabiliser les HAP par augmentation des surfaces d'adsorption (Amellal et al., 2001; Pernot et al., 2013), notamment au sein des feuillets de minéraux argileux (Delle Site, 2001; Hwang and Cutright, 2003), ou encore sur des particules de goethite (Tunega et al., 2009).

Le transfert des CAP des phases solides vers la phase aqueuse, correspondant au phénomène inverse, est appelé **désorption**. De nombreuses études ont montré que la quantité de HAP désorbables diminue au fur et à mesure du vieillissement de la pollution (Benhabib et al., 2006; Bogan and Trbovic, 2003; Boulangé et al., 2019a; Hatzinger and Alexander, 1995; Wehrer et al., 2011), induisant des phénomènes de **séquestration** de la pollution. Ils peuvent être physiques par piégeage de phase pure au sein de micro et nano-pores, ou par encapsulation suite à des recristallisations ou changements de porosité, ou encore chimiques par formation de liaisons covalentes ou stabilisations fortes par absorption dans une gangue organique (Brusseau et al., 1991; Pignatello et al., 2006).

D'autres phénomènes de transformation de la pollution peuvent avoir lieu :

(i) la **biodégradation** des CAP dissous dans l'eau (en ZS comme en ZNS). Les micro-organismes du sol (bactéries, champignons, protistes et invertébrés) peuvent dégrader une part des polluants, si ceux-ci sont biodisponibles (Cerniglia, 1992; Johnsen et al., 2005; Pathak et al., 2009).

(ii) des transformations chimiques comme l'**oxydation abiotique** en présence d'oxygène singulet, généré dans l'air ou dans l'eau par photochimie ou en présence de peroxydes. A la différence des oxydations biologiques, celle-ci n'est pas sélective et peut dégrader l'ensemble des molécules présentes tant que celles-ci sont chémo-disponibles (Haag and Hoigné, 1986). La réaction se fait aux interfaces polluants – eau/air et entraîne la formation de composés carboxyliques, phénoliques, hydroxyles, carbonyles ou même de quinones, mais peut également conduire à des phénomènes de condensation et polymérisation (Biache et al., 2011; Ghislain et al., 2010; Whelan et Sims, 1992).

### **3.2.1.3. Transformations propres aux DNAPL en zone saturée**

Au sein de l'aquifère, le caractère massif des zones sources va induire une conservation privilégiée des DNAPL. En effet, l'altération du DNAPL se fait essentiellement par **solubilisation** des composés via la surface d'échange entre la phase organique et l'eau. Cette solubilisation engendre une dilution et dispersion des polluants. Cependant, de nombreuses études font état de la formation d'une fine couche interfaciale à la surface d'échange DNAPL-eau où le DNAPL s'appauvrit en composés les plus solubles (Alshafie and Ghoshal, 2004; Eberhardt and Grathwohl, 2002; Ghoshal et al., 2004; Luthy et al., 1993; Mahjoub and Jayr, 2000; Scherr et al., 2016). A l'interface DNAPL – eau, Alshafie et al (2004) ont observé la **formation d'un film** visqueux semi-rigide limitant les interactions entre les composés du DNAPL et la phase aqueuse et leur dissolution (Figure 6).

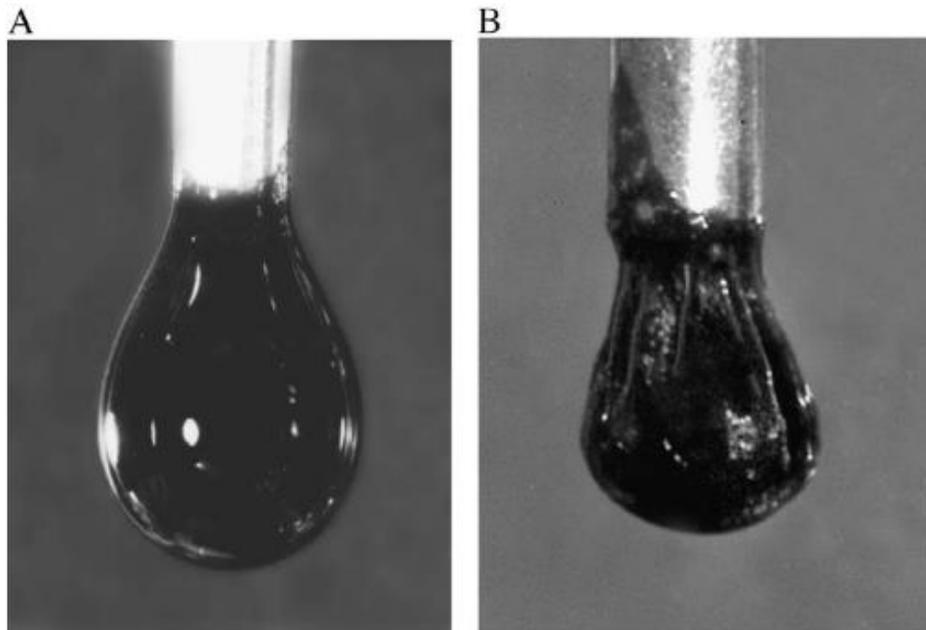


Figure 6 - Goutte de DNAPL (créosote) stabilisée sur l'embout d'une seringue dans un milieu aqueux, (A) produit frais photographié à sa formation, et (B) même goutte après 4 jours dans l'eau (images issues de Alshafie and Ghoshal, 2004).

La composition chimique de ce film se différencie de celle de la phase pure de DNAPL, jusqu'à en modifier les propriétés de mouillabilité. L'étude de Scherr et al. (2016) semble corroborer cette observation : ils mesurent un enrichissement en composés de haut poids moléculaire au niveau de cette interface DNAPL-eau. De même, Ghoshal et al. (2004) observent un enrichissement en composés macromoléculaires (asphaltènes et résines<sup>1</sup>) de cette interface et une limitation de la dissolution du benzène et du naphthalène après seulement quelques jours de vieillissement. Trois hypothèses sont proposées pour expliquer la formation de ce film : (i) un enrichissement relatif en composés de hauts poids moléculaires, (ii) un réarrangement des molécules vers une couche semi-gélatineuse ou une émulsion visqueuse, et (iii) un changement de composition dû à une oxydation et/ou polymérisation des polluants. Quoiqu'il en soit, ce film limite les transferts de masse et préserve l'intégrité physico-chimique de la phase pure (Luthy et al., 1993). Ceci explique le fait que le goudron présent dans la zone saturée se montre résistant face aux phénomènes d'altération et de vieillissement (Birak and Miller, 2009; Brown et al., 2006; Scherr et al., 2016).

Tous ces phénomènes vont en partie réduire la concentration en polluants, mais également diminuer leur disponibilité (bio et chémodisponibilités) jusqu'à leur séquestration (Figure 7).

L'évolution de la pollution sera donc très différente selon sa concentration, sa localisation dans la zone non saturée ou dans l'aquifère, et suivant les interactions avec les phases minérales et organiques des sols.

---

<sup>1</sup> Les asphaltènes et les résines constituent une fraction lourde des goudrons. Ce sont des composés contenant principalement les éléments C, H, S, O et N organisés en feuillets aromatiques (nombreux cycles condensés) portant des ramifications aliphatiques (alcanes). Ils sont généralement définis par leur procédure de séparation : les asphaltènes sont séparés des résines par précipitation dans un alcane (de C<sub>5</sub> à C<sub>7</sub>) ; Les résines possèdent une masse moléculaire plus faible que celle des asphaltènes (Encyclopedia Universalis).

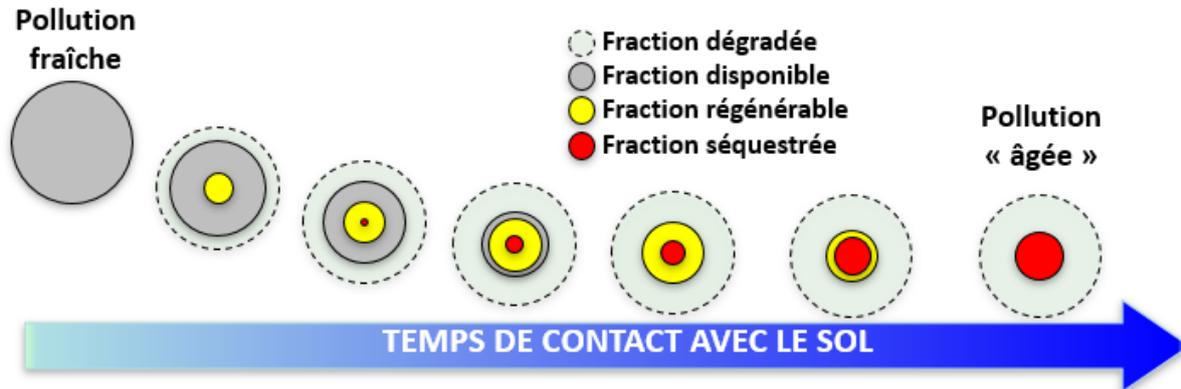


Figure 7 - Évolution de la pollution dans un sol au cours du temps, impacts des phénomènes de dégradation, stabilisation et séquestration (schéma adapté de Naidu, 2014)

### 3.2.2. Mobilité des CAP dans l'aquifère

Au sein de l'aquifère, deux principales voies de transfert des CAP peuvent être distinguées : (i) sous forme dissoute (solubilisation ou désorption), et sous forme particulaire avec (ii) le déplacement de colloïdes chargés en CAP, ou (iii) le déplacement de particules de sol sur lesquels les polluants sont adsorbés.

#### 3.2.2.1. Déplacement en phase aqueuse

La **dissolution** : comme énoncé précédemment, les HAP sont principalement peu solubles dans l'eau. Des tests de percolation en colonnes de sol ont permis de constater, d'une part, que lors d'un passage de HAP dans une matrice argileuse les légers interagissent peu avec la phase solide (Broholm et al., 1999), et d'autre part que la lixiviation d'une terre contaminée par du goudron de houille n'extrait que des HAP de faible poids moléculaire sous forme dissoute (Benhabib, 2005). La présence d'un hétéroatome dans les CAP polaires facilite cette solubilisation, ce qui augmente leur proportion dans l'eau et leur mobilité au sein des sols et eaux souterraines, leur vitesse et distance de propagation sont en général plus importantes que celles observées pour les HAP (Kleineidam et al., 2004; Schlanges et al., 2008).

La loi de Raoult permet d'établir une bonne estimation de la concentration en composés dissous selon leur proportion dans le produit pur et leur solubilité (Boulangé, 2017; Boulangé et al., 2019a).

C'est également principalement sous cette forme que les CAP sont susceptibles de réagir par biodégradation ou oxydation abiotique.

La co-solvation : La présence d'une phase organique concentrée peut générer des phénomènes de **co-solvation**. Par exemple, les composés de haut poids moléculaire présent dans les goudrons seraient sous forme solide à l'état pur, mais conservent un caractère liquide dans le mélange moléculaire complexe que constitue cette matrice organique. De même, une forte concentration en composés organiques comme des hydrocarbures polaires peut influencer la solubilité des HAP (Wehrer et al., 2011). Si la concentration du co-solvant dépasse les 10%<sub>vol</sub>, il peut agir directement comme solvant (Jouannin, 2004) et augmenter la solubilité apparente des composés. Hanser et al., (2014) ont ainsi observé lors de tests de lixiviation de goudron de houille des teneurs en composés lourds dépassant de 30 fois leur seuil de solubilité. Ils ont attribué ces dépassements à une co-solvation avec les matières organiques dissoutes.

Les matières organiques naturelles dissoutes sont reconnues comme des vecteurs efficaces de co-solvation et remobilisation des CAP par stabilisation des phases hydrophobes en solution à l'aide des structures aromatiques des acides fulviques, acides humiques et de l'humine (Boulangé et al., 2019a; Hanser et al., 2015; Marschner, 1998).

### 3.2.2.2. Transport en phase solide

Le **transport colloïdal** des polluants est un moyen de mobilité important pour les CAP (Bandowe et al., 2018; Yang et al., 2017), surtout en ce qui concerne les éléments de haut poids moléculaire peu solubles (Benhabib, 2005; Gauthier et al., 1987). Les **colloïdes** sont des particules solides (inorganiques, polymères organiques ou amas de micro-organismes) de très petite taille (1 nm à 1 µm de diamètre sphérique équivalent) en suspension dans un liquide. Elles possèdent deux caractéristiques propres : (i) une grande surface spécifique (10-800 m<sup>2</sup>/g) leur conférant une grande capacité d'adsorption d'éléments organiques et hydrophobes, et (ii) elles possèdent des vitesses de dépôt gravitationnel extrêmement lentes, ce qui leur assurent une grande longévité sous forme dispersée en solution grâce aux mouvements Browniens (tant qu'elles ne s'agglomèrent pas ni ne s'adsorbent sur les parois des grains de sol) (Kretzschmar, 2004; Kretzschmar and Schafer, 2007). La plupart des colloïdes sont chargés négativement en surface, ceux dont la surface est chargée positivement étant déstabilisés et adsorbés aux grains du sol (chargés négativement en surface également) (Kretzschmar, 2004). Le cœur de ces colloïdes est le plus souvent de caractère hydrophobe (Weber and Huang, 1996). La stabilité des colloïdes en solution est donc intrinsèquement liée à leur charge de surface et à la force ionique de la solution. Si la force ionique est faible, les particules vont subir une répulsion électrostatique, tandis qu'en présence de nombreux ions, les charges seront compensées en solution et les chocs entre colloïdes deviendront possibles, menant à des agrégations (Boulangé et al., 2019a; Kretzschmar, 2004).

Les particules de tailles supérieures (> 0,7µm) peuvent de la même façon servir de vecteurs aux CAP (Jouannin, 2004; Wehrer and Totsche, 2005). Ces particules peuvent être soit des agrégats de sol sur lesquels les CAP sont adsorbés, soit des gouttelettes de DNAPL pouvant se détacher de la phase pure et être entraînées dans l'eau. On parle alors de **transfert particulaire**.

La pollution d'un sol par des goudrons de houille induit donc des contaminations de différentes natures avec des localisations variables, qui évoluent au cours du temps. Dû aux phénomènes de vieillissement, la remédiation d'un site impacté depuis plusieurs années sera plus ardue par rapport à une contamination récente. Localisation et temps écoulé seront des paramètres importants à prendre en compte pour le choix d'une technique de dépollution.

## 4. Remédiation des sites contaminés aux CAP

### 4.1. Différentes techniques de traitement

Les techniques de remédiation dédiées au traitement des HAP (et par extension aux CAP) dans les sites et sols pollués sont nombreuses, mais doivent souvent être adaptées suivant certains paramètres clés (Kuppusamy et al., 2017). En France, la législation pour le traitement des sites et sols pollués intègre l'emploi futur du site : les seuils de pollution résiduelle tolérés seront bien plus bas si le terrain doit être converti en parc public plutôt que pour un couvert imperméable ou un complexe industriel. Parallèlement aux objectifs de dépollution, la zone à traiter (zone insaturée ou aquifère) ainsi que la concentration en polluant (zone source ou

panache), sans compter la possible présence d'autres types de pollution, et surtout la proximité ou non de zones à risques (point de captage de l'eau de nappe, zones d'habitation, lieu difficilement accessible...) sont primordiaux pour le choix du traitement. Le facteur économique et le temps disponible pour appliquer les techniques sont également déterminants.

Pour un site donné, une étude bibliographique et historique préliminaire permet de mettre en évidence les potentielles sources de pollutions et leur composition. Cette étude est complétée d'un diagnostic terrain (prélèvement d'échantillons et analyses) pour faire un état des lieux du site à traiter.

Une fois ces paramètres fixés, une première série de tests en laboratoire (batches ou colonnes) peut être mise à profit pour vérifier l'efficacité du traitement sélectionné et/ou déterminer certaines données clés (la demande du sol en oxydant par exemple). Puis le projet est porté à une échelle pilote, pour faire un premier essai de traitement sur site en conditions réelles (sur quelques dizaines de m<sup>2</sup>). Selon les résultats, le protocole de traitement est réajusté avant de réaliser la remédiation complète du site.

#### 4.1.1. Les trois grandes catégories de traitements

Les différentes techniques de dépollution peuvent être classées en trois catégories :

- les traitements **hors-site** (seulement évoqués ici) passent par une excavation du sol pour un stockage en centre de gestion des déchets (déplacement de la pollution plutôt que son traitement à proprement parler), ou pour un traitement en centre spécialisé (incinération par exemple). Les limitations de ces techniques concernent principalement les volumes à traiter, la profondeur de la pollution (et donc de l'excavation), le transport vers un centre adapté (coût, disponibilité, distance...). Malgré tout, en France, une étude conduite par l'ADEME recensait encore un recours au stockage hors-site dans 35,6% des cas des gestions de sites et sols pollués (2010), ainsi que 14,4% de traitements (lavages chimiques, thermiques, bioremédiation...) dans des centres hors sites (Ernst and Young, 2012).
- Les traitements **sur-site** (*on-site*) impliquant également une excavation des terres polluées (souvent réservée à la zone vadose), avec une gestion et des traitements réalisés sur le même site. Parmi ces techniques, existent des unités de lavage des terres (extraction chimique), des unités de thermo-désorption ou incinération, ainsi que des systèmes de bioterrés, biopiles (biostimulation par ajout de nutriments, d'eau et d'air, bioaugmentation par injection de consortia de micro-organismes, compostage par amendement en matière organique). Parfois, un simple système physique d'extraction des gaz (dépression avec ou sans soutien thermique), ou simplement de brassage (*land-farming*), peut être suffisant, les terres sont alors placées dans un enclos étanche. Ces unités sont souvent couplées à des systèmes de traitement des gaz extraits ou des eaux. Pour la zone saturée, les méthodes de type *pump and treat* sont également considérées comme des techniques de traitement sur site : on extrait la pollution par pompage des phases pures et/ou de l'eau polluée, suivi d'un traitement sur site (séparation ou dégradation de la pollution). En 2010, ces traitements étaient employés dans 6,6% des cas (Ernst and Young, 2012).
- Les traitements **in situ** : les techniques visent à effectuer une remédiation directement dans le sol au niveau de la zone polluée. Les possibilités sont nombreuses : traitements thermiques à l'aide d'aiguilles chauffantes, lavages et/ou extractions par injection et pompage, également adaptées aux techniques d'oxydation ou réduction *in situ* (ISCO

ou ISCR), ou encore brassage des terres en profondeur comme en surface (*soil mixing*)... En 2010, encore 25,4% des techniques appliquées *in situ* concernaient le confinement de la zone polluée (vitrification, enfermement de la zone source dans une boîte de béton...). Les autres traitements recensés (*venting*, *bioventing*, chimiques...) s'élevaient à 18% (Ernst and Young, 2012).

De nombreuses études et synthèses bibliographiques font un état des lieux très complet sur les différentes techniques adaptées au traitement des sols pollués, et plus particulièrement des HAP (liste non exhaustive) (Colombano et al., 2010; Gan et al., 2009; Kuppusamy et al., 2017; Mohan et al., 2006; Ranc et al., 2016; Rivas, 2006; Simonnot and Croze, 2012; Vidonish et al., 2016). Notamment, une synthèse bibliographique décrivant les principales techniques de remédiation applicables au contexte des pollutions de la zone vadose par les HAP a été récemment réalisée, au sein du projet BIOXYVAL (Ranc, 2017).

Dans le cadre de ce travail de thèse portant sur le traitement de DNAPL, seules les techniques applicables en zone saturée seront approfondies ci-après, en ciblant préférentiellement celles appliquées pour les contaminations aux HAP.

#### 4.1.2. Extraction en phase gazeuse : évaporation

Le procédé dit d'*Air sparging* (dont les homologues on-site et *in situ* en zone non saturée sont connus sous les noms d'*air stripping* et de *venting*, respectivement, (Colombano et al., 2010)), concerne l'entraînement par la phase gazeuse des polluants de l'aquifère et du sol. Des puits d'injection d'air verticaux ou horizontaux sont creusés dans l'aquifère, couplés à des puits d'extraction qui permettent de maintenir l'air du sol en légère dépression, orientant ainsi les gaz vers les points de collecte (Figure 8). Cette méthode permet la volatilisation de polluants de faible poids moléculaire, elle est plutôt référencée pour traiter des DNAPL de solvants chlorés, mais s'applique également aux BTEX (Marley et al., 1992) et à tout composé volatil dont la constante de Henry est supérieure à 0,01 Pa.m<sup>3</sup>/mol à 20°C (Colombano et al., 2010).

La volatilisation se fait à l'interface eau-air entre les polluants dissous et l'air sain (Colombano et al., 2010; Johnson et al., 1993; Marley et al., 1992). Elle peut également avoir lieu en surface du DNAPL au contact de l'air. Le trajet des bulles d'air dans l'aquifère sera dépendant de la porosité, des chemins préférentiels concentreront les flux de gaz (Johnson et al., 1993). En revanche, le changement de densité apporté par la phase gaz peut permettre une désorption ou remobilisation de phase pure et un déplacement des polluants vers le puits de collecte.

L'*air sparging* peut être combiné à d'autres types de traitement, comme par exemple la stimulation de la biodégradation : on parle alors de *biosparging*. L'air injecté dans la zone saturée sert d'apport en oxygène dissous pour stimuler la biodégradation aérobie. Il permet également par brassage et échanges aux interfaces d'augmenter la quantité de polluants désorbés et améliorer leur biodisponibilité (Colombano et al., 2010). Cependant, contrairement au *sparging*, l'objectif de cet apport d'air est principalement d'oxygéner le milieu et non d'extraire les polluants par désorption, les débits de gaz sont donc moins élevés pour éviter la volatilisation des polluants et leur transport vers la zone vadose. Des puits de collectes sont néanmoins installés pour maîtriser les éventuelles fuites. Il est également possible d'injecter des nutriments (N-P-K) ou des co-métabolites organiques pour faciliter le développement des micro-organismes et la dégradation des polluants. Bien entendu, seules les pollutions biodégradables par les micro-organismes indigènes sont ainsi dégradées. Les HAP de 4 cycles

et plus sont en général récalcitrants aux mécanismes de biodégradations (Duan et al., 2013; Haritash and Kaushik, 2009; Mohan et al., 2006).

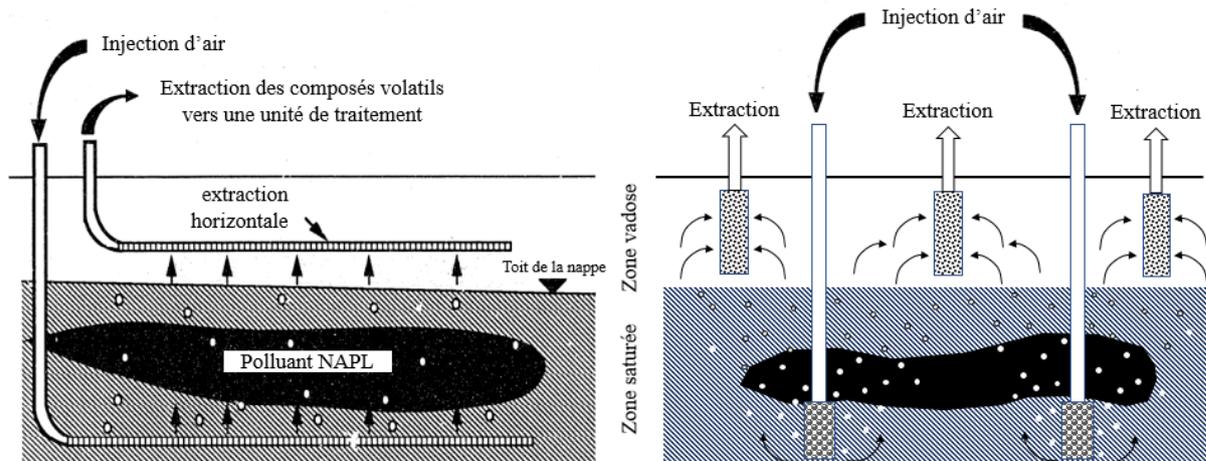


Figure 8 - Air-sparging selon des puits d'injection et extraction horizontaux ou verticaux (schéma adapté de Colombano et al., 2010)

Lorsque l'*air sparging in situ* atteint ses limites, il est possible d'améliorer la volatilisation par des techniques de **thermodésorption (ISTD : *In situ thermal desorption*)**. L'ISTD est souvent référencée pour les traitements à haute température de la zone insaturée (Gan et al., 2009; Vidonish et al., 2016). Dans l'aquifère, la présence d'eau limite l'élévation de température à 100°C, du moins tant que l'eau ne s'est pas entièrement volatilisée. Les procédés mis en œuvre en zone saturée sont donc principalement de faible température (injection d'air chaud ou de vapeur d'eau) (Colombano et al., 2010).

Le chauffage de la phase aqueuse va d'abord permettre une augmentation de la solubilisation des composés et améliorer la désorption de la pollution (Vidonish et al., 2016), mais elle diminue également la viscosité des phases pures de DNAPL, ce qui facilite leur déplacement. Les techniques de chauffage sont diverses : aiguilles chauffantes (résistance électrique), injection d'air chaud ou de vapeur d'eau, ou encore en étude actuellement (stade pilote) la radio-excitation (micro-ondes) (Vidonish et al., 2016). Les polluants désorbés sont collectés dans des aiguilles ou drain d'extraction.

Cette technique peut également être combinée à des traitements biologiques.

### 4.1.3. Extractions en phase liquide

Il existe différentes techniques de **lavage des sols (*soil washing*)** : la co-solvation, l'utilisation de tensio-actifs sous différentes formes et l'électro-remédiation

#### 4.1.3.1. La co-solvation

Comme évoqué précédemment, les HAP peuvent être mobilisés par une phase aqueuse à l'aide d'une **co-solvation** ou directement par extraction avec un solvant organique. Le solvant employé peut être miscible à l'eau (ex. alcools et esters...) ou non miscible (ex. hexane, dichlorométhane...).

Les premiers essais d'extraction utilisaient des solvants organiques "chimiques" à fort caractère lipophile comme le méthanol, le butanol, le pentanol, le *n*-hexane, le toluène, le dichlorométhane ou le benzène (Birak et al., 2011; Kuppusamy et al., 2017; United State Environmental Protection Agency US EPA, 1996). Le ratio sol/solvant est un paramètre

important dans l'optimisation de ce procédé et doit être ajusté en fonction de la nature des polluants ciblés. Le naphthalène est par exemple particulièrement bien extrait d'un sol pollué par l'emploi d'un mélange de solvant (40% acétone / 50% éthyl acétate / 10% d'eau) (Silva et al., 2005). L'emploi de solvants toxiques est aujourd'hui prohibé pour des questions de sécurité.

D'autres solvants, comme l'éthanol ont été testés pour augmenter la solubilité des HAP et réduire les tensions de surface entre HAP-eau (Bonten et al., 1999), l'éthanol étant peu coûteux, non toxique et facile à extraire (Lee and Hosomi, 2001). La co-solvation par éthanol a pu être couplée avec d'autres techniques de remédiation (oxydation chimique par exemple, détaillée ci-après) et permettent une augmentation du rendement de dégradation (Lee et al., 2002; Lundstedt et al., 2006).

Certains solvants biodégradables issus de végétaux gagnent en intérêt depuis quelques années, telles que les huiles végétales (Gan et al., 2009; Yap et al., 2010), les terpènes végétales comme de d-limonène (Richard Martel and Gélinas, 1996) ou encore les esters méthyliques d'acides gras (*FAME*) qui dans l'étude de Gong et al. (2010) se sont montrés plus efficaces que des solvants tel le méthanol pour extraire les HAP. D'autres solvants comme l'éthyl-lactate se sont montrés efficaces à pH acide (Gan et al., 2013; Yap et al., 2015).

Enfin, des techniques novatrices utilisent de l'eau sub-critique pour extraire les HAP (l'eau gagnant un caractère apolaire à l'état super-critique), mais ces essais sont actuellement menés à l'échelle du réacteur et non sur site (Dadkhah and Akgerman, 2006).

Quel que soit le ou les solvant(s) utilisé(s), il est injecté via les puits d'injection, puis le mélange d'eau et phases organiques polluées sont pompées dans les puits d'extraction et traités (il est possible de laisser décanter ou d'effectuer une séparation de phases pour isoler le solvant organique, contenant les polluants, de l'eau).

#### 4.1.3.2. Les tensioactifs

Les **tensioactifs** sont des molécules amphiphiles portant dans leur structure deux pôles : l'un hydrophile et l'autre hydrophobe. La tête hydrophobe peut être cationique, anionique ou non ionique.

La présence de surfactants en concentration inférieure à la CMC (Concentration Micellaire Critique) permet de réduire la tension de surface des phases pures de DNAPL, ainsi que la tension interfaciale (Mulligan et al., 2001), ce qui peut favoriser le déplacement des phases pures dans le milieu poreux. Des tensio-actifs naturels comme les acides humiques peuvent se montrer plus efficaces envers les HAP que des surfactants plus usuels (SDS, TX100) et permettent également de favoriser les phénomènes de biodégradation (Conte et al., 2005).

Au-delà de la CMC, des micelles se forment en solution (les molécules se regroupent sous forme de capsules de surface hydrophile et de cœur hydrophobe). Ces micelles ont la capacité de mobiliser et de transporter des composés hydrophobes dans la solution aqueuse (Lamichhane et al., 2017; Li and Chen, 2002; Martel et al., 1998). Les tensio-actifs les plus efficaces présentent une forte solubilité dans l'eau et un faible pouvoir d'adsorption sur les particules de sol (Ahn et al., 2008).

Sur site, des puits d'injection permettent d'introduire la solution de tensioactif dans le sol avec, là encore, la présence de puits d'extraction pour récupérer les eaux chargées en vue d'un traitement ultérieur.

Une alternative aux tensioactifs est l'emploi de **chélatants** non toxiques et parfaitement biodégradables : les Cyclodextrines (CD). Ce sont des molécules dites "cages" composées d'une grande chaîne d'oligosaccharides circulaire. Elles sont capables d'encapsuler les

composés hydrophobes et d'améliorer leur solubilité. Des études ont ainsi attesté l'efficacité de l'ajout de chélatants pour aider la remobilisation des HAP par complexation du polluant (Georgi et al., 2007; Veignie et al., 2009; Viglianti et al., 2006).

Les tensioactifs peuvent également être employés sous une autre forme pour favoriser la création de *mousses in situ*. La pression d'injection est limitée de 100 kPa/m de profondeur pour éviter la fracturation du milieu, elle sera donc relativement faible dans un aquifère. L'étude des mécanismes de formation, de déplacement, de déstabilisation de ces mousses dans un milieu poreux est de plus en plus documenté (Maire, 2018; Maire et al., 2015; Maire and Fatin-rouge, 2017).

La mousse forme dans le milieu poreux des bulles d'air piégées dans des lamelles d'eau et de surfactant. Cette fine couche possède une certaine élasticité qui lui permettra de se déformer, mais seul un certain gradient de pression de part et d'autre de cette lamelle permettra le déplacement du front d'air. De fait, la viscosité apparente est fortement augmentée au niveau de ces bulles. Contrairement aux mouvements d'un gaz libre (qui suivra un chemin préférentiel simple), la mousse va donc freiner la mobilité de l'air et la répartir de façon homogène dans le milieu poreux. Les fronts d'avancement des mousses dans le sol seront donc droits et relativement indépendants de la perméabilité du milieu (sauf dans des milieux très imperméables comme des passes argileuses). Ceci permet une remobilisation partielle des phases pures par déplacement de matière, étudié sur des DNAPL de solvants chlorés (Maire et al., 2015; Maire and Fatin-rouge, 2017), mais également sur des DNAPL de HAP (Boonamnuayvitaya et al., 2009; Kilbane et al., 1997).

La mousse peut également servir de vecteur pour des solvants (Kilbane et al., 1997) ou oxydants (Bouزيد et al., 2018, 2017). En effet, une fois mise en place dans le milieu poreux, l'injection de produits peut emprunter le chemin créé par les lamelles de mousses et entrer en contact avec les polluants restants. D'autres essais récents tentent également d'ajouter des particules fines dans la mousse (mais pour l'instant aucune n'a été tentée sur des HAP).

#### **4.1.3.3. L'électro-remédiation**

Une technique émergente propose l'emploi d'un courant de faible intensité dans le sol pour générer un mouvement d'ion : l'*électro-remédiation*. Cette technique, à priori peu adaptée à des polluants neutres apolaires, montre pourtant une bonne efficacité dans de nombreuses études (Pazos et al., 2010). Trois mécanismes la caractérisent principalement : l'électro-osmose concernant le déplacement de l'eau, l'électromigration pour le déplacement des ions ou espèces chargées comme des complexes ioniques, et l'électrophorèse impliquant le mouvement de particules chargées ou de colloïdes sur lesquels sont adsorbés les polluants (Colombano et al., 2010). L'électro-remédiation peut être combinée à l'emploi de surfactants, de cyclodextrines ou de co-solvants pour favoriser le déplacement de micelles ou complexes (Reddy et al., 2006). D'autres études s'intéressent au couplage de l'électro-remédiation avec une oxydation chimique (Isosaari et al., 2007). Cette technique est particulièrement bien adaptée aux milieux de faible perméabilité (Colombano et al., 2010; Pazos et al., 2010).

Quelle que soit la technique de lavage sélectionnée, ces procédés de *soil washing* nécessitent par la suite le traitement des effluents collectés, engendrant des coûts supplémentaires de mise en œuvre.

#### 4.1.4. Remédiation par confinement ou stabilisation

L'objectif de ce traitement de remédiation n'est pas de détruire la pollution mais de l'isoler et de l'immobiliser pour en réduire l'impact environnemental et le risque sanitaire.

En zone saturée, l'écoulement de la nappe est le principal mouvement de dispersion des polluants, une technique de **confinement** peut donc être **l'étanchéification verticale** par installation de barrières, soit tout autour de la zone polluée (nommée confinement périphérique complet), soit par l'installation d'une barrière en amont ou en aval de la zone polluée pour empêcher l'écoulement de la nappe au travers de celle-ci.

Les murs d'étanchéification peuvent être faits de ciment, de béton, de coulis de bentonite, de palplanches en acier, de géomembranes ou de matériaux drainants (Colombano et al., 2010). Dans la mesure du possible, ces barrières doivent être installées jusqu'à la zone imperméable (base de l'aquifère), mais parfois cette solution n'est pas économiquement viable, il faut alors descendre la barrière au minimum jusqu'au point le plus profond de la zone polluée. Les confinements verticaux ont montré une rétention de plus de 95% des pollutions en moyenne (Colombano et al., 2010).

L'emploi de *barrières hydrauliques temporaires* peut être préféré, en congelant l'eau par azote liquide, ou encore par l'emploi de mousses comme barrières à l'écoulement de la nappe (Portois et al., 2018a, 2018b). Les flux verticaux ne sont pas empêchés par ces barrières.

Une variante de cette technique de confinement est le **piège hydraulique** : contrairement au confinement hydraulique dont l'objectif est de dévier le flux de la nappe pour éviter la zone polluée, cette technique vise à concentrer le flux d'eau polluée vers des systèmes de traitement, notamment par pompage en aval de la zone source (Colombano et al., 2010). Cette technique s'apparente à une barrière mais implique un système de traitement des effluents sur site.

Les barrières hydrauliques peuvent également être combinées à d'autres systèmes de traitement (biodégradation ou attaques chimiques), elles sont alors nommées **barrières perméables réactives**. Cette technique s'apparente à un piège hydraulique : les flux d'eaux polluées sont redirigés vers la zone perméable où sont situés des matériaux adsorbants, matières organiques, réducteurs chimiques ( $Fe^0$ ), lits bactériens... Deux systèmes existent, les *continuous wall* : murs complètement formés de ces matériaux réactifs (limitent la perturbation de l'écoulement), ou les systèmes *Funnel and Gate* redirigeant les eaux par un entonnoir vers une porte réactive. La barrière doit être ancrée dans le substratum étanche pour éviter les écoulements d'eaux polluées sous-jacentes.

La **barrière de sorption** est composée de charbon actif ou de zéolithe pour adsorber la pollution. Lorsque sa capacité maximale de rétention est atteinte, le milieu peut être extrait et remplacé. Les **barrières de dégradation** en revanche doivent ralentir le mouvement de la pollution et lui permettre de réagir par biodégradation ou altération chimique au sein du milieu poreux (Colombano et al., 2010). Les deux systèmes peuvent être combinés (Plimmer, 2019).

#### 4.1.5. Technologies de dégradation des CAP

Les techniques de dégradation sont souvent combinées avec les actions d'extraction ou de concentration/confinement. Elles apportent en revanche une solution définitive en détruisant-transformant la pollution.

#### 4.1.5.1. La biodégradation

Les techniques de **biodégradation** représentent une branche très attractive par son caractère peu coûteux et globalement plus respectueux de l'environnement.

De nombreuses études font état de l'avancée de ces traitements pour la remédiation des HAP *in situ* (Duan et al., 2013; Haritash and Kaushik, 2009; Kuppusamy et al., 2017; Mohan et al., 2006). Deux principales catégories de traitements sont utilisées :

- la **biostimulation** consistant à injecter dans le milieu des nutriments (N-P-K), de l'air ou des amendements organiques pour stimuler le développement du consortium de bactéries et micro-organismes indigènes (Mohan et al., 2006). Cette méthode sera d'autant plus efficace si l'amendement sert également à co-solubiliser les HAP, comme par exemple l'ajout de biodiesel (Taylor and Jones, 2001).
- la **bioaugmentation** utilisée lorsque peu de micro-organismes sont initialement présents dans le sol, ou que ceux-ci n'ont pas développé des aptitudes pour dégrader les HAP. Un consortium de micro-organismes capables de dégrader des HAP et CAP est alors injecté dans la zone à dépolluer (Ruffini Castiglione et al., 2016). Des consortia microbiens peuvent par exemple être prélevés dans des sols pollués, cultivés en laboratoires et ré-injectés dans ces zones (Li et al., 2008). Des tests peuvent être nécessaires afin d'anticiper à quelle vitesse et dans quelles proportions la faune et flore locales entreront en compétition (létale) avec les nouvelles souches apportées.

La biodégradation des HAP est néanmoins souvent limitée aux structures à 2-3 cycles benzéniques (généralement plus biodisponibles car plus solubles).

Il est possible d'évoquer ici certaines configurations de **phytoremédiation**. Cette technique consiste à employer des plantes pour agir sur les pollutions, soit par absorption dans le corps de la plante ou ses parties foliaires (il est alors nécessaire de surveiller le risque d'émanations des polluants dans l'air ambiant par évapotranspiration), soit par dégradation à l'aide d'une symbiose entre les racines de la plante et des champignons et bactéries de la rhizosphère : la plante produit des enzymes induisant une augmentation de la biodisponibilité des HAP, auxquels s'ajoutent toutes les interactions bénéfiques entre plante et micro-organismes (Gan et al., 2009). Bien entendu, la phytoremédiation est un processus de surface. Cependant, des études récentes se servent des arbres comme système de pompage passif de l'eau de nappe (*tree well tech* ou *phytohydraulica*) (Dubin et al., 2019; Gatliff and Volkering, 2019). Ces travaux montrent que les racines des arbres peuvent parfois atteindre le toit de la nappe et servir de pont entre l'eau polluée et la rhizosphère. En orientant le développement du système racinaire des arbres vers l'aquifère, leur étude a mis en évidence un déplacement (en période estivale) de l'écoulement de la nappe vers la zone plantée, et du panache de pollution (dioxane dans leur cas). Lorsque la nappe est trop profonde, Gatliff et al (2019) suggèrent de creuser un puits et de le remplir d'un milieu poreux drainant pour assurer la remontée des eaux par capillarité jusqu'aux racines de plantes.

Dans les techniques émergentes, certaines études s'intéressent à l'emploi d'**enzymes** directement dans les sols. Ces composés possèdent des vitesses et rendements de réaction élevés et sont stéréospécifiques et sélectifs (capables de cibler des polluants). Ils peuvent agir à basse température et sur une grande gamme de pH (Mohan et al., 2006; Wu et al., 2008). Des essais ont montré la transformation de l'anthracène en anthraquinone, et du benzo[*a*]pyrène en acétate de benzo[*a*]pyrényle (Wu et al., 2008), bien que la synthèse et isolation de ces enzymes soient encore très coûteuses aujourd'hui.

#### 4.1.5.2. L'oxydation chimique

Les méthodes de biodégradation sont en général peu coûteuses mais demandent plusieurs années de suivi et d'entretien pour obtenir des résultats satisfaisants. Cependant, tous les polluants ne sont pas biodégradables. De plus, les milieux très impactés (zones sources) sont en général toxiques vis-à-vis d'un développement biologique. Dans ces cas de figure, le traitement des CAP peut être accompli par **oxydation chimique**.

L'oxydation chimique *in situ* (ISCO) est un procédé utilisé pour le traitement des pollutions organiques dans les eaux de nappe par injection d'un oxydant fort dans le milieu à dépolluer (Keijzer and Van Gool, 2010). Des explications plus approfondies sur l'oxydation chimique seront détaillées ci-après. Son application *in situ* peut prendre 3 formes : (i) injection d'une solution oxydante au niveau de la zone polluée (elle peut être séquencée avec l'injection d'un catalyseur, liquide ou solide en suspension, si nécessaire), (ii) injection d'un gaz (cas de l'ozone) par un procédé similaire au *sparging*, et (iii) lorsque la minéralogie du site ne permet pas une mise en contact optimale des réactifs avec la pollution (sol peu perméable ou très hétérogène), un procédé de malaxage du sol peut être préféré : une tarière de grand diamètre permet ainsi de brasser le sol et le réactif sur les profondeurs souhaitées (Colombano et al., 2010). Les faibles perméabilités peuvent aussi être contournées par injection d'une boue oxydante sous pression pour forcer la fracturation du sol et charger les failles en matières réactives capables de diffuser l'oxydant dans le sol avoisinant (Simone, 2019).

Souvent, les eaux et gaz souterrains sont pompés et traités, parfois ré-amendés en oxydant puis réinjectés (eaux) pour favoriser le lavage chimique et l'oxydation.

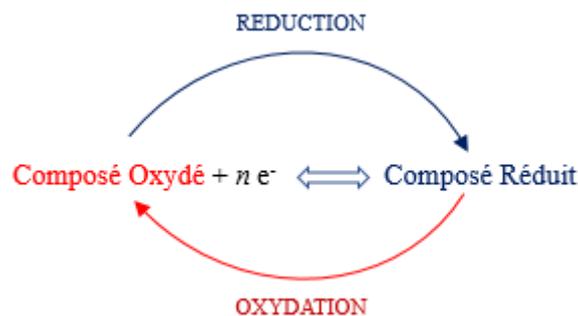
Toutes techniques de traitement présentent des avantages spécifiques, qu'il peut être judicieux d'additionner. Leur succession peut permettre d'améliorer le résultat final (taux d'abattement) tout en limitant l'impact sur le milieu (ex. pré-oxydation chimique permettant de réduire les composés non biodégradables et créer des résidus que les bactéries peuvent consommer).

## 4.2. Oxydation chimique : principe et mécanismes réactionnels types

### 4.2.1. Principe général de l'oxydation

L'oxydation chimique et la réduction chimique sont les deux faces d'une même pièce : la première caractérise la perte d'électrons d'un composé (oxydation) alors que la seconde représente le gain de ces électrons (réduction), comme l'illustre l'équation 5.

Équation 5 - Principe des réactions d'oxydo-réduction,  $n$  représente le nombre d'électrons échangés



Ainsi, dans une réaction d'oxydation, le polluant (ici les CAP) subit l'oxydation : des électrons lui sont arrachés au cours de la réaction, induisant une transformation chimique du composé devenu instable.

On appelle communément "oxydant" la molécule capable de générer l'oxydation d'un composé tiers (ainsi l'*oxydant* se réduit alors que le *polluant* s'oxyde).

Il existe deux grandes catégories de mécanismes réactionnels d'oxydation : (i) l'**oxydo-réduction** se basant sur un échange d'électrons, l'attaque d'une liaison chimique du polluant met en jeu les deux électrons de cette liaison et induit un mouvement du doublet, on parle de procédé hétérolytique car les électrons restent appariés, alors que (ii) le **mécanisme radicalaire** ne concerne qu'un unique électron et vient interagir avec les liaisons du polluant par rupture homolytique des liaisons : la paire d'électrons est scindée (Figure 9).

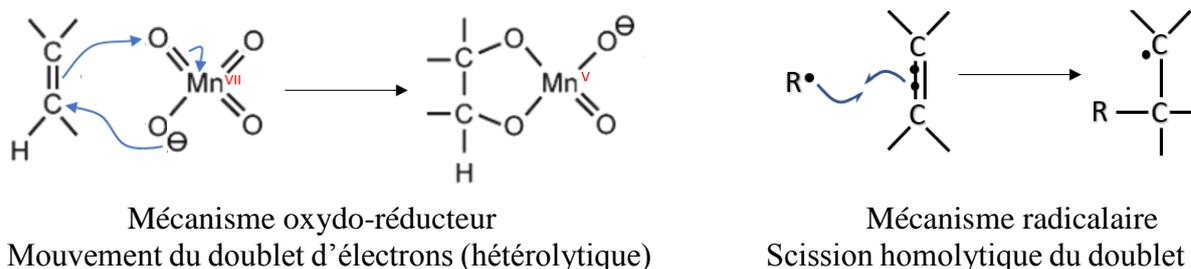
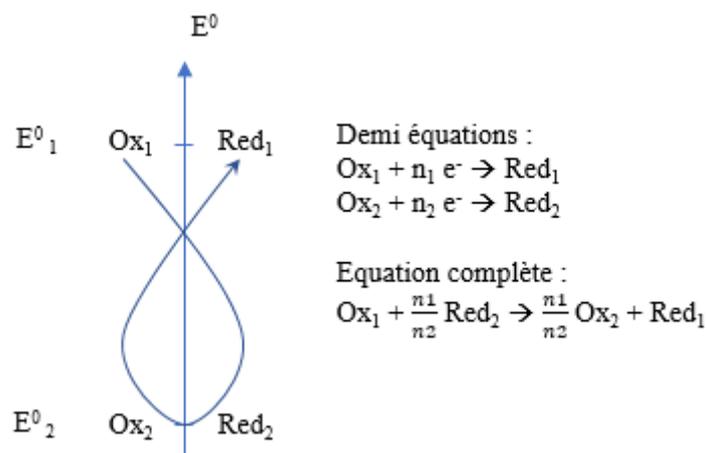


Figure 9 - Principale différence des mécanismes oxydo-réducteur et radicalaire : mouvement d'électrons appariés ou scission homolytique de la liaison

#### 4.2.2. Mécanisme oxydo-réducteur

Dans le cas de l'oxydation par oxydo-réducteur, le pouvoir oxydant est caractérisé par le potentiel d'oxydoréduction du couple Ox/Red (oxydant/réducteur). Le potentiel standard d'oxydoréduction ( $E^0$ ) est défini en comparaison à celui du couple  $H_2/H^+$  à 25°C et pH = 0, un potentiel élevé est signe d'un oxydant fort. Il est possible de prédire le sens de la réaction en comparant les potentiels de deux couples redox selon la règle du gamma (équation 6). L'équation qui en découle est équilibrée par le nombre d'électrons échangés dans chaque demi-équation ("n" de l'équation 5 et 6).

Équation 6 - règle du gamma – (adapté de Simonnot and Croze, 2012)



Selon le pH du milieu, les espèces en solution peuvent varier, les couples mis en jeux et le potentiel standard associé sont donc dépendants de cette variable (Tableau 3). Le peroxyde d'hydrogène par exemple possède ainsi deux couples principaux :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  en milieu acide et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-$  en milieu basique. Des courbes potentiel-pH sont tracées pour chaque espèce permettant d'anticiper leur comportement en solution (détaillées ci-après pour chaque oxydant).

Table 3 - Potentiels standards d'oxydoréduction de divers oxydants à pH acide et neutre

	pH 0	pH 8
Ozone	$E^\circ_{\text{O}_3/\text{O}_2} = 2,07 \text{ V}$	$E^\circ_{\text{O}_3/\text{O}_2} = 1,6 \text{ V}$
Peroxyde d'hydrogène Fenton ( $\text{HO}^\bullet$ )	$E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,77 \text{ V}$ $E^\circ_{\text{HO}^\bullet} = 2,8 \text{ V}$ (radicalaire)	$E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-} = 1,30 \text{ V}$
Permanganate	$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,50 \text{ V}$	$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = 1,06 \text{ V}$
Persulfate	$E^\circ_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = 2,01 \text{ V}$ $E^\circ_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^\bullet-} = 2,6 \text{ V}$ (radicalaire)	
Ferrates (VI)	$E^\circ_{\text{H}_3\text{FeO}_4^+/\text{Fe}^{3+}} = 2,20 \text{ V}$	$E^\circ_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_3} = 1,33 \text{ V}$

Le **mécanisme oxydo-réducteur** passe par un transfert direct d'électrons depuis le polluant vers l'oxydant par attaque électrophile de l'oxydant, cette réaction nécessite la présence d'électrons "disponibles", suffisamment faiblement liés à la molécule pour permettre leur déplacement, typiquement les électrons  $\pi$ , présents dans les doubles et triples liaisons carbone-carbone. L'oxydation de type rédox ne sera en revanche pas efficace sur des liaisons covalentes  $\sigma$  d'un système saturé, trop stables (Petri et al., 2011a). La présence d'hétéroatomes riches en électrons peut permettre ce mouvement de charges, sur des sites de type  $-\text{C}-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ... Ces oxydations sont donc sélectives.

Le mécanisme d'oxydation d'une double liaison (alcène) par le permanganate permet d'illustrer le déplacement de charges (Figure 10).

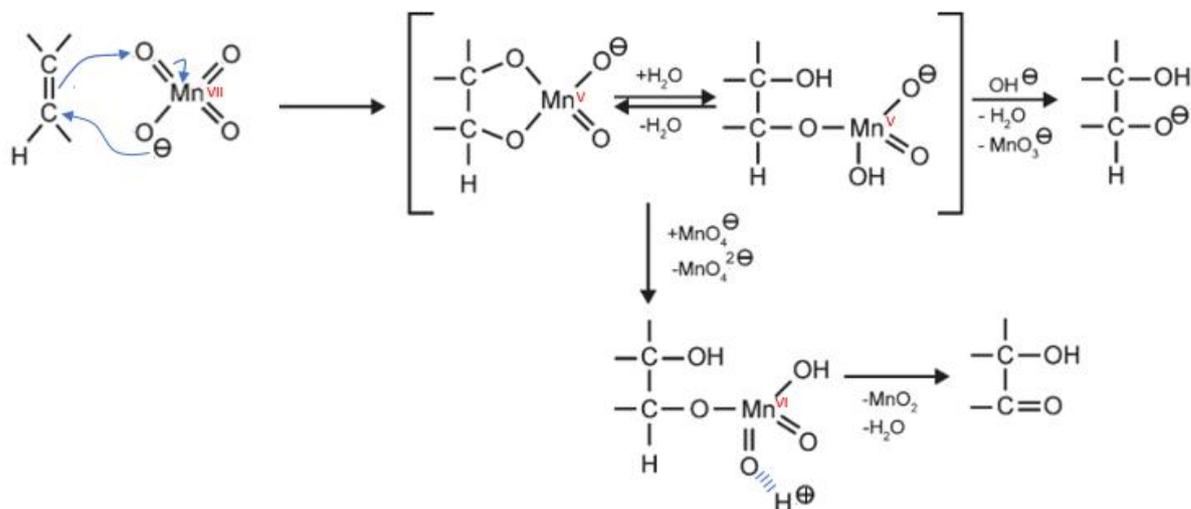


Figure 10 - Mécanisme d'oxydation de type oxydo-réducteur : exemple de l'oxydation d'une double liaison (alcène) par le permanganate (schéma adapté de Petri et al., (2011a))

Une fois que l'oxydant a capté les électrons, le sous-produit formé, très instable, subit une hydrolyse. Les oxydations d'un même centre carboné vont ainsi permettre de former successivement les fonctions alcool, cétone ou aldéhyde, acide avant de terminer sur une minéralisation complète avec libération de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$ .

Ces réactions présentent en général une cinétique relativement lente (Watts and Teel, 2005).

D'autres oxydants comme le peroxyde d'hydrogène et le persulfate (principalement utilisés sous forme radicalaire comme détaillé ci-après) sont également capables de réagir par transfert d'électrons selon le mécanisme oxydo-réducteur (Osgerby, 2006; Petri et al., 2011b; Watts and Teel, 2005).

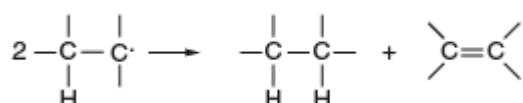
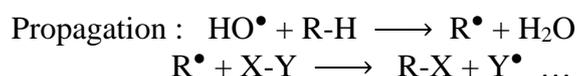
### 4.2.3. Mécanismes radicalaires

Certains oxydants peuvent, au contact de catalyseurs, générer des **radicaux libres**. Ce sont des molécules ou atomes présentant dans leur couche électronique externe un électron non apparié. Le radical est donc par essence extrêmement instable et réactif.

Les principaux radicaux sont le radical hydroxyle HO•, le radical-anion sulfate SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup> ou encore des espèces réactives de l'oxygène comme l'oxygène singulet O<sub>2</sub>•, l'anion superoxyde O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> ou le radical peroxyde HOO•.

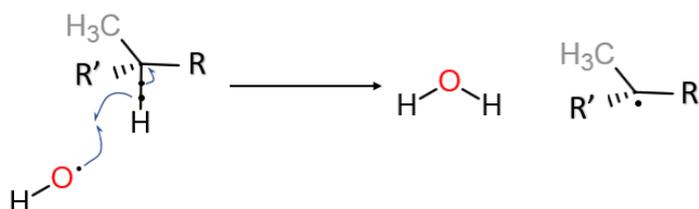
Le mécanisme d'une oxydation radicalaire peut suivre plusieurs chemins réactionnels, ces réactions seront évoquées plus en détails pour chaque oxydant. Cependant, 3 grandes phases peuvent être isolées (Carey and Sundberg, 2002a) : (i) l'initiation, correspondant à l'étape de catalyse de l'oxydant et formation du premier radical, (ii) la propagation ou réactions secondaires durant laquelle le radical est transmis à d'autres molécules (polluant ou eau, oxygène), générant des transformations moléculaires successives et les dégradations souhaitées, puis (iii) la terminaison, lors de laquelle deux radicaux fusionnent, ou toute autre réaction faisant perdre le caractère radicalaire (équations 7).

Équations 7 - Exemple succinct des 3 phases des réactions radicalaires : Initiation, propagation et terminaison



Lors de la phase de propagation, l'attaque du radical sur le polluant peut suivre 3 chemins (Carey and Sundberg, 2002a):

- L'**abstraction d'un hydrogène** ou d'un atome/groupe d'atomes (équation 8)

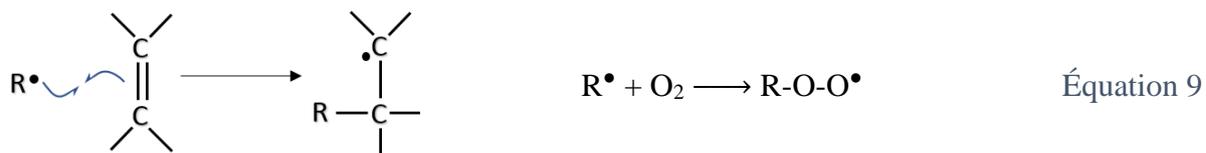


Équation 8

Cette réaction est favorisée si la molécule porte un hydrogène labile, si R ou R' représente un groupement électronégatif (par exemple un hétéroatome comme l'oxygène), ou si l'hydrogène est lié à un cycle aromatique. De plus, une liaison C-H avec un carbone tertiaire

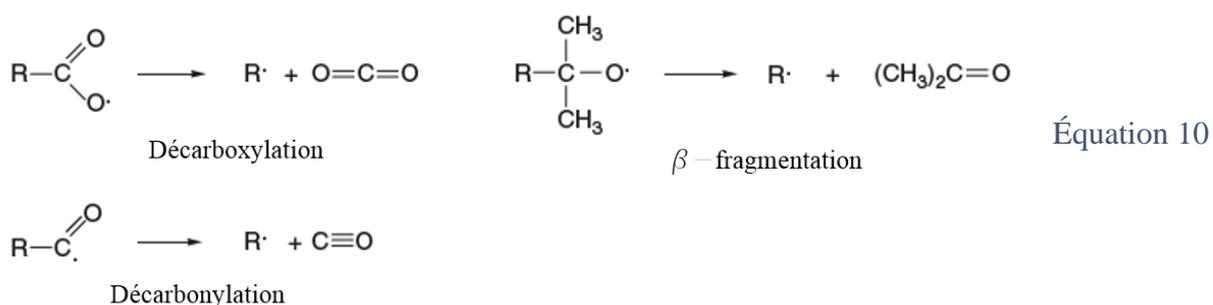
(lié à 3 autres carbones) sera plus faible que celle d'un carbone secondaire (lié à deux autres carbones), lui-même plus faible qu'un carbone primaire (Carey and Sundberg, 2002b).

- L'addition du radical à une molécule (équation 9)



Cette addition nécessite la présence d'électrons p ou d'un hétéroatome possédant un/des doublet(s) non-liant(s). La plupart des radicaux sont très réactifs par rapport au dioxygène (Carey and Sundberg, 2002a).

- Et enfin, la fragmentation (équation 10 - adapté de Carey and Sundberg, (2002a))



Cette diversité de mécanismes permet une attaque radicalaire sur tout type de liaisons. L'oxydation répétée d'une molécule conduira à sa minéralisation totale (production de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub>O).

Le caractère instable des radicaux les rend très réactifs, les réactions radicalaires sont, de fait, rapides et présentent un caractère apparemment non sélectif.

En revanche, les radicaux formés sont sensibles à la présence de certains composés : les carbonates, bicarbonates, nitrates, phosphates, sulfates et ions chlorures peuvent désactiver le radical, on parle de *radical-scavenger* (Simonnot and Croze, 2012; Touzé et al., 2005).

### 4.3. Dépollution des sols : oxydants usuels

Parmi les différents oxydants possibles, quatre ont été fréquemment utilisés pour leur efficacité en dépollution des sols (Bacocchi et al., 2014; Ranc et al., 2016; Siegrist et al., 2011) : l'ozone (Russo et al., 2010), le permanganate (Conrad et al., 2002; de Souza e Silva et al., 2009; Forsey et al., 2010; Petri et al., 2011a), le persulfate (Cuypers et al., 2000; F. Pardo et al., 2016; Peluffo et al., 2016; Peng et al., 2016; Tsitonaki et al., 2010; Wu et al., 2017), le peroxyde d'hydrogène (principalement sous sa forme catalysée radicalaire : réactif de Fenton) (Petri et al., 2011b; Watts and Teel, 2005; Yap et al., 2011). Ces oxydants ont été comparés vis-à-vis de leur efficacité à dégrader des CAP dans un sol de cokerie (listes non exhaustives) (Lemaire, 2011; Lemaire et al., 2013a; Ranc, 2017; Ranc et al., 2017; Usman et al., 2016a, 2013, 2012b, 2012c).

### 4.3.1. L'ozone

L'ozone est le seul oxydant gazeux de cette liste. Il possède un mécanisme un peu particulier puisqu'il peut à la fois :

(i) réagir comme oxydo-réducteur via un mécanisme d'ozonolyse : addition de l'ozone au niveau d'un alcène et réarrangement du cycle (Figure 11) avant hydrolyse du cycle et formation de deux cétones ou aldéhydes.

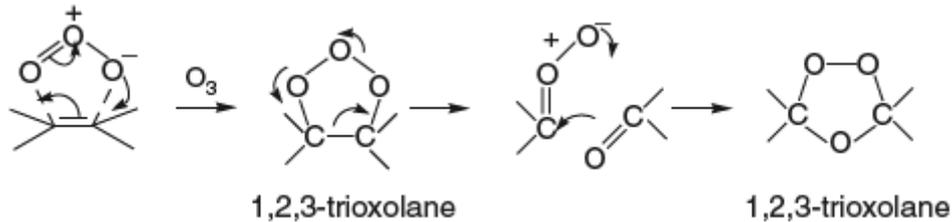


Figure 11 – Ozonolyse – étapes de cycloaddition et cycloréversion (schéma de Carey and Sundberg, (2002c).

(ii) et former des radicaux libres (radical hydroxyle et les radicaux des espèces réactives de l'oxygène) très facilement, soit par catalyse sur les phases minérales du sol, soit par réaction sur les ions  $HO^-$  (en phase dissoute) (Clayton et al., 2011).

La réactivité de l'ozone est donc étroitement liée au pH de l'eau. L'ajout d'un catalyseur n'est absolument pas nécessaire. Sa réaction est si rapide que l'équilibre de dissolution du gaz  $O_3$  n'est jamais atteint.

Les réactions de dégradation peuvent se dérouler directement dans la phase gazeuse, ou dans l'eau après dissolution de l'ozone. Le temps de demi-vie de cet oxydant (dans l'eau) est de 30 secondes dans les conditions standards (Touzé et al., 2005), et de quelques heures en phase gazeuse (Clayton et al., 2011), il est donc impossible de le stocker : une oxydation par  $O_3$  *in situ* impose une production de l'oxydant sur site (Huling and Pivetz, 2006). Son injection dans la nappe passe par un système de type *sparging*, mais le diamètre d'action de cet oxydant est faible. Une attention particulière est portée sur la perméabilité du sol pour optimiser la mise en contact entre l'oxydant et le polluant.

Une autre limitation de mise en œuvre de l'ozone concerne la quantité d'oxydant injectable : aujourd'hui des générateurs d'ozone transforment l'oxygène par application d'un champ électrique, mais ne peuvent générer qu'une vingtaine de kilogrammes d' $O_3$  par jour (Clayton et al., 2011), limitant la concentration maximale appliquée et allongeant les temps de traitement selon la quantité de polluants à traiter.

L'injection d'un gaz *in situ* peut générer une phase de désorption et volatilisation des polluants, et donc un mouvement similaire à l'*air sparging*. De plus, la réaction de l'ozone génère une forte production d' $O_2$ , qui peut s'avérer utile en cas de combinaison avec un système de bioremédiation.

### 4.3.2. Le permanganate

#### 4.3.2.1. Oxydation des HAP et limitations dues au mécanisme oxydo-réducteur

Le permanganate est le seul oxydant parmi les quatre étudiés à réagir uniquement par mécanisme oxydo-réducteur. Ceci signifie qu'il ne réagira pas sur tous types de polluants, lui conférant une sélectivité marquée pour certains composés. Il lui est par exemple très difficile de dégrader des systèmes saturés (liaisons  $\sigma$ ). De même, certaines configurations extrêmement stables comme le benzène ne sont pas dégradées par le permanganate à 20 °C et pression

atmosphérique (Waldemer and Tratnyek, 2006). Les électrons  $\pi$  du benzène sont parfaitement délocalisés et répartis sur l'ensemble du cycle aromatique, ne donnant aucun point d'attaque propice à l'oxydo-réduction. Le même problème peut se retrouver avec certains HAP.

Pour prédire le/les sites d'attaques du permanganate sur les HAP, Clar, (1964) a proposé une méthode très intuitive basée sur le regroupement des électrons 2p dans un cycle afin de former le maximum de systèmes complets à 6 paires d'électrons (Clar and Schoental, 1964; Forsey et al., 2010) (Figure 12).

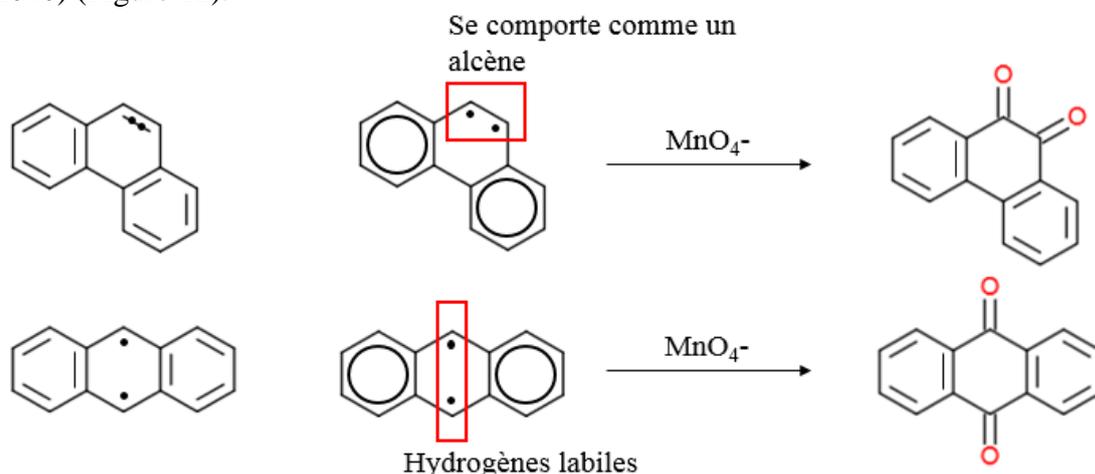


Figure 12 - Exemple d'application du modèle de Clar pour déterminer les sites d'attaque du permanganate sur un HAP

Ce modèle explique également que le biphenyle et le dibenzofurane ne seront pas propices à une oxydation par le permanganate. Selon les structures, des cycles aromatiques de plus grand degré de condensation peuvent se montrer plus facilement oxydables (Wang et al., 2015).

La réaction est une attaque électrophile, la présence d'une ramification sur le cycle benzénique (méthyl, éthyl...) va générer un H labile au niveau de cette ramification et donc un point d'attaque pour l'oxydant. De même, la présence d'hétéroatomes riches en électrons (CAP polaires) peut favoriser l'oxydation. L'azote étant moins électronégatif que l'oxygène, les CAP-N seront plus réactifs à l'oxydation par le permanganate que les CAP-O (Forsey et al., 2010). Les oxydations successives conduiront à une rupture du cycle aromatique, et *in fine* à une minéralisation totale de la chaîne carbonée et production de  $CO_2$  et d' $H_2O$ . La formation de gaz *in situ*, notamment au niveau de zones sources de NAPL, peut entraîner des déplacements de phase pure au sein de l'aquifère (Petri et al., 2011a).

L'oxydation par le permanganate de sols pollués est bien plus référencée pour des DNAPL issus de solvants chlorés, moins d'études détaillent son emploi pour dégrader des HAP-CAP (liste non exhaustive) (Boulangé et al., 2019b; Forsey et al., 2010; Lemaire et al., 2019; Liao et al., 2018; Wang et al., 2015), notamment au-delà de l'échelle du batch (Ranc et al., 2017, 2016).

#### 4.3.2.2. Formation de sous-produits oxygénés

La formation de sous-produits oxygénés est favorisée par le mécanisme oxydo-réducteur du permanganate, du fait de l'incorporation systématique d'un oxygène au cours de la réaction (§ 4.2.2), en raison de la sélectivité de l'oxydant envers des groupements moléculaires facilement oxydables, mais également en lien avec le caractère relativement lent de la réaction d'oxydation redox (en comparaison aux réactions radicalaires), qui peuvent aboutir à une accumulation de sous-produits.

De fait, si la réaction est incomplète, des CAP-O cétones peuvent être libérées dans la nappe. La formation de ces sous-produits suite à une oxydation de HAP a été attestée par quelques études (Boulangé, 2017; Boulangé et al., 2019a; Forsey et al., 2010; Ranc et al., 2017).

### 4.3.2.3. Autre sous-produit d'oxydation : les précipités de MnO<sub>2</sub>

Le manganèse est un métal de transition dont la valence lors de l'oxydation peut varier entre Mn<sup>2+</sup> en solution et Mn<sup>7+</sup> sous forme du MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Selon le pH du milieu, les espèces mises en jeu seront différentes (Figure 13).

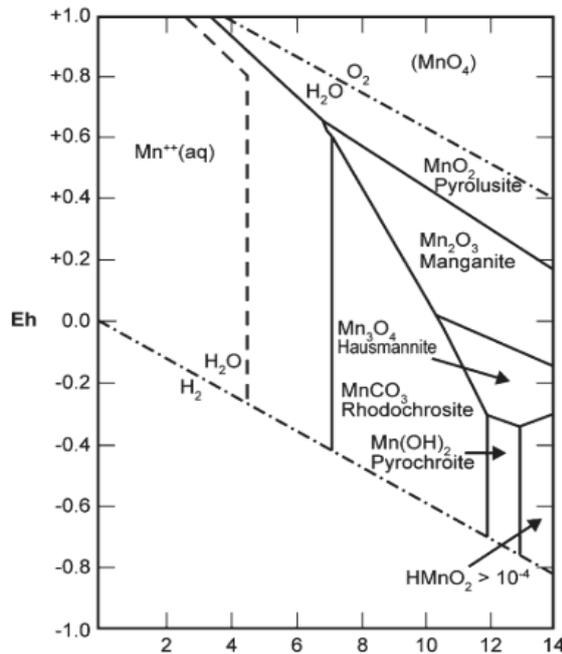
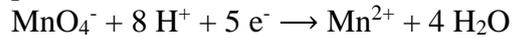


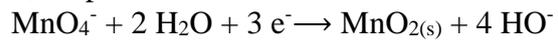
Figure 13 - Diagramme potentiel-pH du permanganate (Petri et al 2011)

Ainsi les demi-équations redox seront :

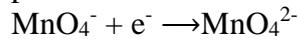
pH < 3,5 :



3,5 < pH < 12 :



pH > 12 :



Dans les conditions du milieu naturel, sauf cas particuliers, la réaction d'oxydation conduira majoritairement à la formation d'un précipité de MnO<sub>2</sub> à partir du permanganate. Même si cet oxyde de manganèse n'est pas toxique, il peut entraîner des perturbations du milieu :

(i) sa précipitation peut recouvrir les polluants et limiter les zones de contact avec l'oxydant : une fois la phase dissoute oxydée, les réactions vont se concentrer à l'interface DNAPL-eau et une couche importante de MnO<sub>2</sub> risque d'être déposée à la surface du goudron, limitant la vitesse des phénomènes de dissolution-diffusion et de fait la dégradation (Conrad et al., 2002; Petri et al., 2011a).

(ii) les précipités formés peuvent également induire une diminution voire l'obstruction des porosités et générer des phénomènes de colmatage. Le MnO<sub>2</sub> apparaît initialement sous forme de colloïdes (Crimi and Siegrist, 2004; Petri et al., 2011a), mais si ceux-ci s'agrègent, ils peuvent altérer la perméabilité du sol et ainsi limiter les écoulements lors de l'injection de l'oxydant (Sirguy et al., 2008). Une altération de la perméabilité peut conduire à une diminution des échanges en oxygène (évolution vers une zone anaérobie), ce qui peut perturber le développement des organismes (Petri et al., 2011a; Sirguy et al., 2008). Les colloïdes de MnO<sub>2</sub> colorent rapidement la solution en jaune-brun.

Une réaction parasite du MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> avec le MnO<sub>2</sub> peut entraîner une surconsommation de l'oxydant (équation 11). Cette réaction possède une cinétique bien plus lente que la réaction de l'oxydant sur la matière organique, elle ne doit donc pas poser de problèmes, en début de réaction. En revanche, après plusieurs jours, lors des phénomènes de diffusion du permanganate dans les sols, l'impact de cette désactivation peut ne pas être négligeable (Petri et al., 2011a).



Équation 11

#### 4.3.2.4. Stabilité dans le milieu naturel

La sélectivité du permanganate envers des liaisons ou structures facilement oxydables ne se limite pas à la pollution. Cet oxydant va également réagir avec la matière organique naturelle, pourvu qu'elle possède la bonne structure moléculaire (il sera même parfois préférentiellement « consommé » par la matière organique du sol). Il peut également oxyder certains métaux ou phases minérales réduites présentes dans le sol, bien que ce phénomène soit considéré moins important que la dégradation de la matière organique naturelle. C'est pourquoi la mesure de la demande (totale) du sol en oxydant est effectuée pour ajuster les concentrations à appliquer (Haselow et al., 2003).

Le permanganate est connu pour être un oxydant rémanent dans les sols lors d'injections *in situ* : il reste actif sur plusieurs mois (Huling and Pivetz, 2006; Ranc et al., 2017; Simonnot and Croze, 2012), ce qui lui permet de diffuser au sein du sol autour de son point d'injection. La cinétique des réactions avec le permanganate est du second ordre et dépend de la concentration en oxydant et en polluants (Simonnot and Croze, 2012), ce qui signifie que la réaction sera de plus en plus lente à mesure que l'un ou ces deux facteurs diminuent. Ainsi, face à une dégradation de DNAPL (solvants chlorés), en présence d'une grande quantité d'oxydant la réaction sera limitée par la vitesse de dissolution des composés, alors qu'en faible quantité d'oxydant l'étape limitante devient la cinétique de la réaction d'oxydation (Kim and Gurol, 2005).

#### 4.3.2.5. Application sur site pollué

Deux formes de permanganate sont disponibles et employées selon les caractéristiques du sous-sol et le choix de la méthode d'oxydation. L'oxydant est commercialisé sous forme de  $\text{KMnO}_4$  (solide, solubilité 64 g/l à 20°C) ou de  $\text{NaMnO}_4$  (solution à 40%, solubilité 900 g/l, forme plus couteuse car issue de la transformation du premier). Sur site, une dilution est plus simple à mettre en œuvre qu'une dissolution, dans ce cas le permanganate de sodium sera préféré.

Cependant, il peut être stratégique d'injecter une suspension de particules de permanganate pour apporter une source d'oxydant (en forte concentration) de plus longue durée, proche d'une zone source par exemple, dans ce cas le  $\text{KMnO}_4$  est idéal. En général, le permanganate est injecté dans les sols à 2-4% (environ 40 g/l), la densité de cette solution est supérieure à 1, ce qui lui confère un caractère plongeant dans un aquifère, particulièrement intéressant lors de traitement de DNAPL (Simonnot and Croze, 2012).

### 4.3.3. Le persulfate

L'anion persulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est utilisé depuis quelques années pour le traitement des sols pollués (Killian et al., 2007; Liang et al., 2008, 2004).

#### 4.3.3.1. Mécanismes oxydo-réducteur ou activation radicalaire

Le persulfate peut réagir soit selon un mécanisme oxydo-réducteur, soit selon un mécanisme radicalaire.

Sans catalyse, sa demi équation rédox s'écrit :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$

Même sous sa forme redox, le persulfate se comporte comme un oxydant fort,  $E^\circ = 2,01 \text{ V}$ , mais la réaction est cinétiquement lente (Osgerby, 2006).

Avec une activation par un catalyseur, la réaction prend un caractère radicalaire :



Le potentiel standard de ce couple augmente à  $E^\circ \approx 2,6 \text{ V}$ , le radical anion est très réactif (Cooper et al., 2002; Latimer, 1952).

Il existe de nombreuses possibilités pour catalyser cet oxydant :

- **La catalyse thermique**



La réaction est cinétiquement dépendante de la température, plus celle-ci sera élevée, plus la réactivité sera importante (Petri et al., 2011b). Certaines études semblent indiquer un début de catalyse dès 30 °C (Huang et al., 2002). Cependant, selon la contamination traitée et les caractéristiques du milieu, un excès de température peut se montrer néfaste, avec une autodégradation de l'oxydant accrue dès 50 °C (Tsitonaki et al., 2008).

L'activation thermique permet (i) la désorption et dissolution d'une part des polluants, les rendant plus accessibles à la dégradation (Biache et al., 2015, 2008; Petri et al., 2011c; Usman et al., 2016a), (ii) l'accélération de la cinétique de toutes les réactions (hydrolyse, dégradations...) permettant un traitement plus rapide des zones contaminées (Petri et al., 2011c).

- **La photocatalyse UV**



Cette méthode d'activation n'est pas utilisée pour le traitement des sites et sols pollués (sous-sols), elle ne sera donc pas développée ici.

- **La catalyse par les métaux**

Certains métaux (par exemple  $\text{Fe}^{2+}$ ) ou oxydes métalliques permettent une catalyse du persulfate selon l'équation 15 (Do et al., 2010; Ferrarese et al., 2008; Killian et al., 2007; Usman et al., 2012c)



La dose de catalyseur métallique doit être ajustée avec soin car le radical formé peut se désactiver en réagissant avec le  $\text{M}^{n+}$  pour former l'anion sulfate (Buxton et al., 1999; Travina et al., 1999). En cas d'emploi du  $\text{Fe}^{2+}$ , la solution doit être acide ( $\text{pH} < 4$ ) pour permettre aux ions ferreux d'être en solution. Il est également possible d'utiliser des chélatants ou autres catalyseurs solides contenant des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  pour une réaction à pH plus élevé, mieux adapté au pH naturel des eaux d'un aquifère (aspect étudié plus en détail pour le peroxyde d'hydrogène dans le §4.3.4.4). De même, l'emploi de fer zéro valent, étudié depuis quelques années, présente des applications à l'échelle pilote sur le terrain (Song et al., 2019).

- **la catalyse liée au pH acide ou alcalin**

Très peu de références bibliographiques parlent de l'activation acide du persulfate (Yin et al., 2016), la réaction en milieu acide ( $\text{pH} < 3$ ) est proposée (équation 16) (House, 1962) :



L'activation alcaline du persulfate, mieux référencée (Petri et al., 2011c; Tsitonaki et al., 2010; Watts, 2011), nécessite un  $\text{pH} > 10$ , un pH proche de 11 étant le plus souvent reporté (Petri et al., 2011c).

La réaction de catalyse du persulfate s'écrit alors :



Liang et al., (2007) ont étudié la dégradation de solvants chlorés par du persulfate à différents pH et ont confirmé qu'en milieu acide, le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  prédomine, alors qu'en milieu basique la réaction est plus favorable aux radicaux  $\text{HO}^\bullet$ .

#### - La catalyse par le peroxyde d'hydrogène

Le mécanisme exact de cette catalyse n'est pas bien connu. Il a été observé que la présence de peroxyde d'hydrogène avec le persulfate permet une formation combinée des deux radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ . La réaction globale de l'équation 18 est proposée



Cependant, quelques auteurs proposent une activation initiale du peroxyde d'hydrogène par des métaux ou oxydes présents dans les sols (oxydes de manganèse, goethite, pyrolusite... connus pour catalyser le  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), générant des  $\text{HO}^\bullet$  capables d'activer le persulfate à leur tour (Petri et al., 2011c).

De plus la dégradation du  $\text{H}_2\text{O}_2$  est exothermique et contribue, par cet apport d'énergie, à faciliter les réactions, d'où un 'effet catalytique' observé, bien qu'il soit plutôt question d'une synergie d'actions (Block et al., 2004; Crimi and Taylor, 2007; Cronk and Cartwright, 2006; Thompson et al., 2006). La décomposition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  est accélérée à pH neutre et basique, ce qui peut favoriser la réaction dans les sols (Petri et al., 2011c).

#### 4.3.3.2. Stabilité du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$

Le radical anion  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  formé est plus stable que le  $\text{HO}^\bullet$  permettant le parcours de plus grandes distances avant réaction d'oxydation. Il peut persister jusqu'à quelques semaines dans le sous-sol (Huang et al., 2002). Cette stabilité peut être expliquée par une cinétique de réaction du radical anion de l'ordre de  $10^5$ - $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Neta et al., 1977; Tsitonaki et al., 2010) légèrement moins rapide que celle du radical  $\text{HO}^\bullet$  : cinétique entre  $10^6$ - $10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (G. Buxton et al., 1988).

Le radical anion  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  est susceptible de réagir avec l'eau pour former des  $\text{HO}^\bullet$  selon l'équation 19 (Pennington and Haim, 1968) :



Comme expliqué au § 4.2.3, ces radicaux peuvent également générer des espèces réactives de l'oxygène, de nombreuses réactions radicalaires sont donc possibles.

La réactivité des  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  diffère de celle du radical hydroxyle. Parmi les trois possibilités d'amorces de la réaction, capter ou remplacer un hydrogène sont des mécanismes moins développés par le radical sulfate, qui agit préférentiellement par transfert d'un électron (équation 20 - Minisci et al., 1983; Norman, 1979; Peyton, 1993) :



Équation 20 – Exemple de réactions par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{SO}_4^{\bullet-}$

Le persulfate non activé est également capable de réagir avec l'eau selon l'équation 21.



La cinétique de cette réaction est plus lente que l'action du persulfate sur un composé organique, mais elle peut générer du peroxyde d'hydrogène dans le milieu et alors catalyser le persulfate restant ou restituer le Fe<sup>II</sup> à partir du Fe<sup>III</sup> (Petri et al., 2011c). Dû à la présence d'espèces métalliques dans les sols et au mécanisme de décomposition du persulfate, une petite part de catalyse induite peut être suspectée lors de l'emploi du persulfate dans le traitement de sites pollués.

#### 4.3.3.3. Formation de sous-produits spécifiques au persulfate

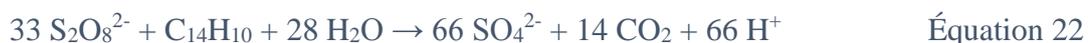
Il est important de noter que la réaction du persulfate génère une grande quantité d'ion H<sup>+</sup> : l'emploi du persulfate entraîne une forte acidification du milieu, ainsi que la libération de nombreux ions sulfates. Cette acidification peut avoir un impact sur l'activation alcaline du persulfate (Waisner et al., 2008).

De façon similaire au permanganate, les réactions du persulfate vont attaquer les produits organiques en phase dissoute, puis se concentrer à l'interface DNAPL-eau. Une acidification en surface du DNAPL est donc suspectée, par accumulation des sous-produits d'oxydation, ce qui peut également engendrer la dissolution de carbonates ou de métaux (notamment lorsque le site à traiter est une ancienne sidérurgie) dans ces zones interfaciales (Petri et al., 2011c). Les ions formés étant solubles, ils vont ensuite se disperser avec les mouvements de l'eau de nappe. La chute du pH peut, par ailleurs, entraîner diverses perturbations dans un sol : effet délétère sur les micro-organismes du sol et/ou baisse de la capacité d'échange cationique du milieu (la perte des ions K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> du sol peut être néfaste à de nombreux organismes)

La concentration des sulfates en solution peut être très forte, ce qui entraîne parfois leur précipitation sous forme de sels. En zone insaturée, une forme de « cimentation » du sol a été observée lors de l'application de persulfate concentré (Ranc, 2017).

#### 4.3.3.4. Oxydation des HAP-CAP et sous-produits oxygénés

La réaction du persulfate sur les composés organiques va normalement conduire à une minéralisation totale. La consommation de l'oxydant dépendra de la taille de la molécule à dégrader. Par exemple, l'équation bilan pour la dégradation du phénanthrène nécessitera 33 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> pour une minéralisation totale (équation 22).



De nombreuses études se sont intéressées à l'oxydation des HAP par le persulfate activé (liste non exhaustive) (Cassidy et al., 2015; Crimi and Taylor, 2007; Cuypers et al., 2000; Peluffo et al., 2016; Peng et al., 2016; Ranc et al., 2017; Usman et al., 2012c), notamment pour comparer différents catalyseurs.

L'oxydation (persulfate) d'un sol de cokerie pollué par des HAP a montré les meilleurs rendements avec une activation thermique à 60 °C (99% d'abattement), puis avec du fer<sup>II</sup> stabilisé par du citrate (90%), suivi du mélange équimolaire persulfate peroxyde d'hydrogène (82%), et enfin par activation alcaline (pH > 12, 72%) (Zhao et al., 2013). Chen et al. (2015) ont comparé la dégradation des HAP sur un sédiment contaminé par traitement avec le persulfate, sans activation (39%), catalysé thermiquement (70°C - 80%) ou à l'aide de nanoparticules de fer<sup>0</sup> (86%) et enfin un effet combiné fer<sup>0</sup> et température donnant le meilleur rendement (90%).

La forme du fer (zéro-valent, Fe<sup>II</sup> et Fe<sup>III</sup>) choisie pour catalyser le persulfate a également été testée sur l'oxydation d'un colorant (Rodriguez et al., 2014), attestant une efficacité de réaction similaire au Fe<sup>II</sup> et Fe<sup>III</sup>, et un retard avec le Fe<sup>0</sup> dû à la limitation de production de Fe<sup>II</sup>

depuis la surface des particules de *nano Zero Valent Iron* (nZVI). Le Fe<sup>II</sup> étant la seule forme du fer capable de catalyser la scission homolytique du persulfate, les auteurs supposent que la formation de formes phénolées et quinones lors de l'oxydation permettent de régénérer le Fe<sup>II</sup> par oxydation directe du Fe<sup>III</sup> par transfert d'électrons, comme étudié par Chen and Pignatello, (1997).

Usman et al (2012) présentent également des résultats d'oxydation d'un mélange de polluants extraits d'un sol de cokerie (HAP et autres matières organiques) sur sable dopé, montrant de meilleurs rendements d'oxydation pour un persulfate catalysé par de la magnétite : 70-80% (Fe<sup>II</sup> sous forme solide) que le persulfate seul ou catalysé par du Fe<sup>II</sup> soluble à pH neutre : environ 15% (le Fe<sup>II</sup> n'étant pas stable en solution à pH neutre). Cette étude met également en évidence qu'aucune de ces oxydations ne s'est montrée efficace pour dégrader les 16 HAP dans le sol de cokerie brut, une pré-extraction (remobilisation) par un solvant ayant été nécessaire pour augmenter la disponibilité des polluants. Ils n'ont détecté aucun sous-produit oxygéné, mais une sélectivité de l'oxydant pour les HAP de faible poids moléculaire a été identifiée dans leurs tests en batch (Usman et al., 2012c) comme en colonne avec une activation par magnétite (Usman et al., 2013).

Contrairement aux radicaux HO•, l'activation du persulfate et l'oxydation des composés organiques ne semble pas former de grandes quantités de surfactants, ce qui peut expliquer la moins bonne réactivité des SO<sub>4</sub>•- sur les composés lourds (Gryzenia et al., 2009).

Peu d'études se sont intéressées à la formation de sous-produits oxygénés suite à une oxydation par le persulfate d'un sol contaminé par du goudron de houille, mais celles ayant spécifiquement recherché la formation/accumulation de CAP-O ou de liaisons C-O (par analyse infra-rouge à transformée de Fourier) n'en ont pas mis en évidence (Ranc et al., 2017; Usman et al., 2013).

#### **4.3.3.5. Application sur site**

Le persulfate de sodium est souvent préféré au persulfate de potassium dû à sa meilleure solubilité (730 g/l à 25 °C contre 60 g/L à 25 °C), son moindre coût (Huling et al., 1998; Wilson et al., 2006) et une forte persistance dans le temps (plusieurs semaines) (Huang et al., 2002).

De façon similaire au permanganate, la solution de persulfate (> 5% dans l'eau) présente une densité supérieure à 1, ce qui favorise le déplacement de l'oxydant vers le DNAPL. Les activateurs solubles sont en général injectés séquentiellement, en alternance avec l'oxydant (Simonnot and Croze, 2012). Pour la catalyse thermique, l'injection de vapeur est généralement mise en place (Tsitonaki et al., 2010).

Le persulfate présente une affinité réduite pour la dégradation de la matière organique du sol, si on le compare au permanganate par exemple, ce qui peut en faire un oxydant de choix dans un sol riche en matière organique (Brown and Robinson, 2004).

Il sera néanmoins également "consommé" par le sol au travers des catalyses induites par certains métaux ou minéraux, sa persistance dans le milieu poreux sera donc dépendante des activations radicalaires *in situ* (Sra et al., 2010).

En revanche, sa persistance lui permet de parcourir des distances plus élevées dans le milieu poreux que d'autres oxydants, son efficacité a notamment été démontrée pour diffuser dans des milieux de faible perméabilité comme les argiles (Watts, 2011).

L'acidification du sous-sol sera réduite par le pouvoir tampon de celui-ci, cependant la lixiviation de métaux est un paramètre à surveiller pour limiter leur dispersion dans les eaux

souterraines. Un autre sous-produit peut se montrer limitant : les sulfates. Les grandes quantités de sulfates libérés peuvent rapidement excéder le seuil réglementaire admis en eaux de nappes (250 mg/L) (Simonnot and Croze, 2012), ou précipiter (sulfates de sodium, calcium...) et affecter la porosité des sols si leur concentration devient trop importante (Ranc, 2017).

#### 4.3.4. Le peroxyde d'hydrogène et réactif de Fenton

Le peroxyde d'hydrogène est, comme le persulfate, capable de réagir comme oxydo-réducteur ou être catalysé pour former les radicaux HO•.

##### 4.3.4.1. Mécanisme oxydo-réducteur du peroxyde d'hydrogène

Sous sa forme oxydo-réductrice, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> possède un potentiel standard de 1,77 V, alors que la forme radicalaire (HO•) présente un potentiel de 2,8 V. Malgré ce potentiel élevé (supérieur au permanganate) la réactivité du peroxyde d'hydrogène sur la plupart des composés organiques reste faible sans catalyse (Petri et al., 2011b). Les réactions sont en général très lentes et considérées comme négligeables comparées aux dégradations radicalaires (Neyens and Baeyens, 2003; Watts and Teel, 2005). De plus, il subit une dismutation spontanée, relativement rapide et exothermique, favorisée à pH basique, selon l'équation 23 (Watts et al., 1993).



En revanche, sa réactivité face aux composés inorganiques est bien plus rapide, et induit en général la production de radicaux hydroxyles. Ces composés inorganiques (manganèse, goethite, ferrihyrite...) sont des éléments fréquemment rencontrés dans les sols. Il est donc peu probable que l'application du peroxyde d'hydrogène lors de traitement de remédiation de sols *in situ* mette uniquement en jeu un mécanisme d'oxydo-réduction (Petri et al., 2011b).

Lorsque le peroxyde d'hydrogène est catalysé pour former des radicaux, on parle de réaction de Fenton, de *Fenton-like* ou de *modified Fenton* en fonction du catalyseur employé.

##### 4.3.4.2. Réactif de Fenton

Découverte en 1894 par J.H. Fenton, la réaction de Fenton correspond à une oxydation par le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysée par des ions Fe<sup>2+</sup> en milieu acide (pH entre 2-4).

De nombreuses réactions de formation et transferts des radicaux peuvent avoir lieu avant que le radical ne dégrade les composés organiques (Figure 14).

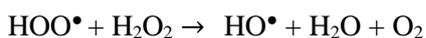
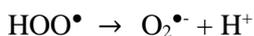
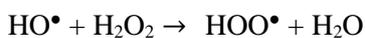
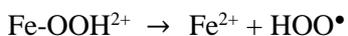
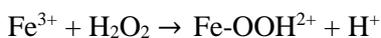
Une régénération du catalyseur (Fe<sup>II</sup>) à partir du Fe<sup>III</sup> réduit par le peroxyde d'hydrogène est souvent l'étape limitante de la catalyse par mécanisme de Fenton à cause de la faible cinétique de cette réaction (10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) (Zhu et al., 2019).

Les radicaux formés réagissent rapidement et efficacement sur la pollution selon les mécanismes détaillés au § 4.2.3 (Flotron et al., 2005; Legrini et al., 1993). Ces réactions ne sont pas sélectives : toute la matière organique du sol et la pollution seront dégradées sans distinction. L'oxydant n'est pas persistant à cause de la forte réactivité du peroxyde d'hydrogène sur le catalyseur, et des radicaux formés (temps de demi-vie inférieur à la seconde (Petri et al., 2011b)), (Ferrarese et al., 2008; Keijzer and Van Gool, 2010; Rivas, 2006; Watts et al., 2002).

*Principale initiation :*



*Transferts du radical, réactions secondaires :*



*Terminaisons :*

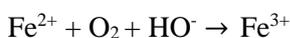
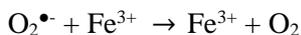
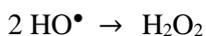
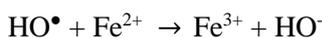
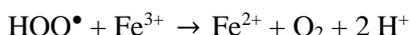
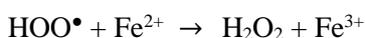
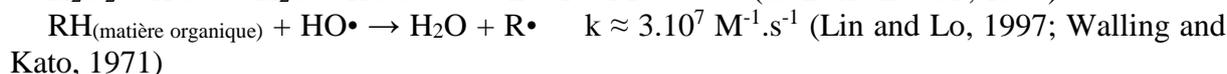
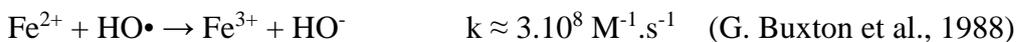
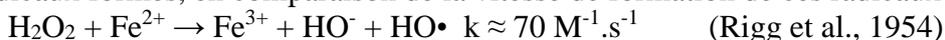


Figure 14 - Liste des réactions formant des espèces réactives dans la catalyse du peroxyde d'hydrogène selon le mécanisme de Fenton, et régénération du catalyseur  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (G. V. Buxton et al., 1988; Haber and Weiss, 1934; Neyens and Baeyens, 2003; Walling and Goosen, 1973)

L'observation des constantes cinétiques ( $k$ ) renseignent sur la rapidité de réaction des radicaux formés, en comparaison de la vitesse de formation de ces radicaux :



Ceci signifie également que si le ratio  $\text{RH}/\text{H}_2\text{O}_2$  est maintenu suffisamment haut, la dégradation des molécules organiques RH sera prépondérante face à la désactivation de l'oxydant.

La réaction sera également dépendante des proportions employées : en présence d'un excès de catalyseur (pour un ratio  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2 > 2$ ) les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  formés réagissent préférentiellement avec le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et le désactivent, alors qu'en concentration catalytique de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , les radicaux hydroxyles réagissent préférentiellement avec le  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Neyens and Baeyens, 2003).

Naturellement, une hausse de température vers 40 – 80 °C améliore la réactivité (catalyse et dégradations) (Catrinescu et al., 2003; Liou et al., 2005).

Cependant, le réactif de Fenton n'est efficace que pour des pH bas (2-4) du fait de l'instabilité des ions  $Fe^{2+}$  en solution, qui s'oxydent ou précipitent à  $pH > 4$  (Petri et al., 2011b). La réactivité du Fenton sur les composés organiques est optimale pour un pH de 3 car un bon équilibre est atteint entre la réactivité du  $HO^\bullet$  (réactivité croissante avec le pH) et la dissolution des ions  $Fe^{2+}$  (Gallard et al., 1998; Petri et al., 2011b). De plus, la régénération du  $Fe^{2+}$  (équation 24) ne peut se faire qu'à  $pH < 5$  (Kwan and Voelker, 2002).



Or, dans un sol, cette contrainte pose de nombreux problèmes : grande quantité d'acides à employer pour abattre le pouvoir tampon du milieu, déstructuration du sol, destruction des communautés microbiennes présentes voir inhibition de la recolonisation de micro-organismes après traitement (Laurent et al., 2012; Nam et al., 2001; Palmroth et al., 2006; Sirguy et al., 2008), acidification des eaux souterraines, relargage de métaux... (Gan et al., 2013; Laurent et al., 2012; Sahl and Munakarta-Marr, 2006; Sirguy et al., 2008), il est donc préférable de se tourner vers des réactions modifiées du Fenton.

#### 4.3.4.3. Réactions de *Fenton-like* en milieu homogène

Ces réactions se basent sur la stabilisation du  $Fe^{II}$  en solution. Différentes stratégies peuvent être employées :

- L'ajout d'un **complexant/chélatant** permet de maintenir le  $Fe^{2+}$  sous forme dissoute à des pH plus élevés (Gryzenia et al., 2009; Nam et al., 2001). Des composés comme l'EDTA, l'acide citrique ou le catéchol peuvent être employés pour maintenir le  $Fe^{2+}$  en solution à pH neutre (Ferrarese et al., 2008; Petri et al., 2011b). Il faut néanmoins faire attention au caractère toxique intrinsèque ou induit de ces molécules. L'EDTA, par exemple, est capable de remobiliser des métaux toxiques et montre un caractère persistant dans l'environnement (Sillanpaa and Pirkanniemi, 2001; Yang et al., 2001). La surconsommation en oxydant, induite par la présence du complexant, doit également être prise en compte (Georgi et al., 2007; Xue et al., 2009). Un dosage équilibré en complexant organique est donc nécessaire.

- L'ajout de **cyclodextrines** présentent un double effet bénéfique : elles peuvent complexer à la surface de leur structure en "cage" le fer II, et en même temps piéger des HAP peu solubles à l'intérieur de cette cage (effet mobilisateur). Les radicaux sont ainsi formés au plus près des polluants à dégrader (Petri et al., 2011b). Quelques études ont ainsi montré de meilleures efficacités de dégradations du Fenton-like par cyclodextrines par rapport à d'autres catalyseurs, et ont également observé une limitation des réactions de *radical-scavenging* (Lindsey et al., 2003).

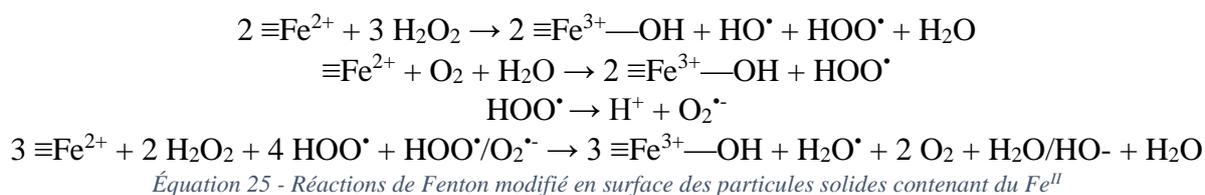
- L'ajout de **chélatants inorganiques** sont également utilisés, comme le pyrophosphate de sodium. La dégradation de phénanthrène et fluoranthène dopés dans un sol par Fenton-like avec le pyrophosphate a donné de meilleurs abattements (85%) que ceux obtenus pour d'autres chélatants organiques (EDTA : 79%, acide oxalique et acide malique 73% et citrate de sodium 58%) (Venny et al., 2012b).

La présence de ces chélatants inorganiques entraîne plusieurs bénéfices : le  $Fe^{II}$  complexé est moins rapidement disponible, ce qui permet une longévité accrue du peroxyde d'hydrogène dans le milieu, d'où (entre autres) un rayon d'action plus important. Le  $Fe^{II}$  ainsi chélaté ne précipite pas et reste accessible pour l'oxydant, alors que le  $Fe^{III}$ , non complexé par ces chélatants inorganiques, précipite (Petri et al., 2011b).

#### 4.3.4.4. Réactions de Fenton modifié (également appelées Fenton-like) en milieu hétérogène

Les réactions de Fenton modifié impliquent l'emploi de **catalyseurs solides** (catalyse hétérogène) dans le cadre d'une oxydation à pH neutre, permettant ainsi l'affranchissement d'une acidification du milieu, ou de l'ajout de chélatants/complexants. La catalyse est effectuée en surface des particules, par complexation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec les sites de surface et non par perte du Fe<sup>2+</sup> dissous dans la phase aqueuse (Lin and Gurol, 1998; Voinov et al., 2011). De façon identique, l'oxydation des composés organiques prend place en surface du catalyseur (Ardo, 2014).

Les réactions d'activation suivent des mécanismes légèrement différents de celles qui se déroulent en solution (Huling et al., 1998; Kanel et al., 2004) :



Les radicaux générés lors de la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en surface de ces catalyseurs ne se dispersent pas loin de leur lieux de formation (quelques nanomètres tout au plus), compte tenu de leur grande réactivité (Petri et al., 2011b).

Il existe de très nombreux catalyseurs solides en développement, dont les principaux sont évoqués ici :

Le Fe<sup>II</sup> peut être stabilisé sur des supports solides minéraux (silice, zéolithe, argile) ou organiques (charbon actif, résine) (Catrinescu et al., 2003; Liou et al., 2005; Ovejero et al., 2001; Sabhi and Kiwi, 2001; Zazo et al., 2006), ou faire partie de la structure même d'un minéral (oxyde de fer, oxyde mixte ) (Kong et al., 1998; Liang et al., 2004; Usman, 2011; Usman et al., 2013).

L'emploi d'**oxydes de fer** a été fortement étudié ces dernières années, et de nombreux minéraux, contenant un mélange de fer II et III comme le Green Rust (Matta et al., 2008), la goethite (Kanel et al., 2004; Lu et al., 2002; Watts et al., 2002) ou encore la magnétite (Munoz et al., 2015; Nadejde et al., 2015; Neyens and Baeyens, 2003; Usman, 2011; Usman et al., 2013, 2012b, 2012a; Voinov et al., 2011; Zhang et al., 2008), ou uniquement un maillage de fer III comme la maghémite, l'hématite (Feng et al., 2004) et le  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Voinov et al., 2011) ont montré une efficacité catalytique dans le procédé de Fenton-like.

La cinétique de formation des radicaux est en général plus lente qu'un Fenton classique (Garrido-Ramírez et al., 2010). Ceci peut expliquer la longévité (10 fois plus persistant) du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> observé par Jung et al. (2009) lors d'essais d'oxydation de phénanthrène (sur sable) par Fenton-like (catalysé par de l'hématite) par rapport à un Fenton classique. En effet, les rendements de dégradation obtenus se sont montrés favorables au Fenton-like (75,3% d'abattement) par rapport au Fenton classique (52,2%).

La magnétite présente une efficacité supérieure à celle de la goethite dans la catalyse du Fenton à pH acide pour dégrader un sol contaminé au diesel et kérosène (Kong et al., 1998), cette meilleure capacité catalytique est corrélée à la structure mixte du solide Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> (Hanna et al., 2008; Matta et al., 2007).

Des **oxydes mixtes** de fer et silice ont également été évalués, comme le FeO(OH)/quartz, maghémite/quartz, magnétite/quartz ou encore goethite/quartz dans la dégradation de rouge de

méthyl en milieu aqueux (Hanna et al., 2008). Une bonne stabilité structurale et une faible perte de fer ont été observées, ainsi qu'un maintien de l'activité catalytique au-delà d'un cycle de réactions.

Au fur et à mesure des réactions, les  $\text{Fe}^{\text{II}}$  diffusent du cœur de la particule vers la surface pour réagir, ce qui entraîne des excroissances du cristal (Vikesland et al., 2007). Les réactions de régénération du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ne sont généralement pas aussi efficaces que leur réaction comme catalyseur, entraînant une **passivation des surfaces** après un certain nombre de cycles.

Depuis quelques années, des systèmes de **nanomagnétite enrobée** (format cœur-coquille) sont évalués à l'échelle du laboratoire, avec divers composants d'encapsulation comme le carbone, la silice, des ligands organiques ou certains alliages métalliques (Nadejde et al., 2015; Nguyen et al., 2011; Valdés-Solís et al., 2007). Cette couche extérieure a pour objectif de limiter (i) l'émission de fer dans l'eau, et (ii) la transformation au cours du temps du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de façon irréversible (Nadejde et al., 2015). Elle permet également de limiter l'agrégation des particules car la couche organique en surface des grains augmente l'énergie nécessaire à leur association (Nadejde et al., 2015).

La **catalyse 'naturelle'** du peroxyde d'hydrogène peut être amorcée par la présence dans le sol de **fer (ou autres métaux) endogène**. Plusieurs études ont observé ce phénomène (Flotron et al., 2005; Fernando Pardo et al., 2016; Watts et al., 2002; Yap et al., 2011). Si le sol est suffisamment riche en Fe/Mn natifs, l'ajout de catalyseur n'est alors pas nécessaire.

Parmi les minéraux naturels du sol, l'oxyde de manganèse pyrolusite est la plus efficace pour catalyser le peroxyde d'hydrogène (à pH 7), suivie de l'hématite, puis de moindre réactivité, la goethite et manganite. Les autres phases minérales étudiées contenant du fer et/ou du manganèse se sont montrées moins efficaces (Teel et al., 2007).

D'autres solides contenant du **fer réduit** peuvent être employés, bien que le mécanisme diffère légèrement du Fenton modifié. Pour éviter la passivation du catalyseur, un assemblage de  $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$  peut être choisi, le fer zéro valent permettant de régénérer les  $\text{Fe}^{\text{II}}$  à partir des  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (Costa et al., 2008; Moura et al., 2005).

Les nZVI sont aussi étudiées comme source de diffusion progressive de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (par oxydation du  $\text{Fe}^0$ ) pour activer le peroxyde d'hydrogène (Fernando Pardo et al., 2016). La pyrite  $\text{FeS}_2$  semble aussi être capable de catalyser la réaction de Fenton-like par dissolution lente du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (Choi et al., 2014).

Des récentes avancées et améliorations ont été découvertes pour la catalyse du Fenton, dont une synthèse bibliographique complète sur le sujet a été réalisée (Zhu et al., 2019), présentant des techniques d'électro-Fenton, l'emploi de micro-ondes ou d'ultra-sons pour activer l'oxydant, ou encore la conception de catalyseurs de pointe riches en électrons.

#### **4.3.4.5. Dégradation des HAP et CAP par réaction de Fenton**

Des nombreuses synthèses bibliographiques font un état des lieux de la dégradation des HAP dans des sols contaminés par des mécanismes de type Fenton (Cheng et al., 2016; Trellu et al., 2016; Usman et al., 2016b; Venny et al., 2012c) et identifient certains paramètres clés :

*Fenton VS Fenton-like* : Usman et al (2012), comparent la dégradation des HAP par du  $\text{H}_2\text{O}_2$  seuls, puis par une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  à pH neutre et n'observent aucune différence de rendements (10-15% d'abattement) entre l'oxydant seul et le mélange avec des  $\text{Fe}^{2+}$ , indiquant bien la désactivation de celui-ci à pH neutre. La présence de magnétite, en revanche, améliore

significativement la dégradation (90-95%) (Usman et al., 2012b). Contrairement au persulfate, la dégradation des HAP par le Fenton modifié n'a pas montré de sélectivité envers la fraction de faible poids moléculaire des CAP. Cette même observation a été faite dans d'autres études, et l'explication proposée est la formation de surfactants au cours de l'oxydation qui peuvent augmenter la disponibilité des composés de haut poids moléculaire (Gryzenia et al., 2009; Ndjou'ou and Cassidy, 2006).

*Disponibilité* : La dégradation des HAP par Fenton-like avec de la nanomagnétite est sensible à la disponibilité des polluants (Biache et al., 2015; Boulangé, 2017; Usman et al., 2013, 2012a). En effet, l'oxydation directe d'un sol issu d'une friche industrielle s'est montré peu efficace (rendements < 3%), alors que dans ce même sol, un traitement remobilisant à l'éthanol (puis évaporation de celui-ci) ou à la cyclodextrine (restée dans le sol et oxydée) a permis une dégradation de respectivement 20% et 15% des HAP ; une extraction au chloroforme (45 min à 60°C puis évaporation du solvant avant oxydation) a permis d'améliorer le rendement de dégradation à 50-60% (Usman, 2011).

*Concentration en oxydant* : La concentration en peroxyde d'hydrogène peut être optimisée : la dégradation des polluants est améliorée en présence de concentration croissante en oxydant jusqu'à un certain seuil au-delà duquel l'oxydation est inhibée. La sur-concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut interférer avec les radicaux HO• formés et en désactiver une partie (Kanel et al., 2004; Watts et al., 1994).

*Sous-produits* : Certaines études ne mesurent aucune formation de **sous-produits oxygénés** suite à l'oxydation par Fenton des HAP (Kanel et al., 2004; Usman et al., 2013), alors que d'autres en font état :

- du benzo[*a*]anthracène-7,12-dione a par exemple été mesuré lors de l'oxydation Fenton du benzo[*a*]anthracène (couplée à une co-solvation par éthanol), l'oxydation ayant induit une meilleure biodégradation du sous-produit oxygéné que du HAP initial (Lee and Hosomi, 2001).

- l'oxydation d'un sol d'usine à gaz a montré une faible dégradation des 16 HAP (en lien avec une faible disponibilité de la pollution) accompagnée de la formation de sous-produits (CAP-O) se concentrant dans les réacteurs après 24h (Lundstedt et al., 2006).

#### **4.3.4.6. Application sur site**

Le peroxyde d'hydrogène est commercialisé sous forme de solutions à 30-35 %<sub>m</sub>, généralement diluées pour une injection à moins de 10 %<sub>m</sub> (Simonnot and Croze, 2012). Les proportions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fer catalytique, quelle que soit la forme du fer, sont souvent définies par un ratio molaire entre 20/1 (Hanna et al., 2008) et 10/1 (Usman et al., 2013), ou encore par un ratio massique compris entre 4 et 25/1 (Pera-Titus et al., 2004).

De par sa grande réactivité, le peroxyde d'hydrogène n'est pas persistant dans les sols : quelques jours seulement (Simonnot and Croze, 2012). Des injections séquentielles et des puits d'injection rapprochés sont donc préférés pour cet oxydant, les injections différées permettent également d'atténuer la désactivation des radicaux par réactions parasites (Goi and Trapido, 2004; Lemaire, 2011; Nam et al., 2001).

Le peroxyde d'hydrogène est le moins couteux des oxydants, son emploi sur site est souvent favorisé, mais sa manipulation est délicate en lien avec son caractère exothermique (Mecozzi

et al., 2006) et la forte libération d'oxygène qui peut générer des réactions violentes lors d'injections concentrées (mousses, projection...). Quelques retours d'expérience sur site ont reporté des températures élevées (> 70°C) au niveau du puits d'injection, conduisant jusqu'à la fonte du tube PVC constituant ce même puits (Petri et al., 2011b).

#### 4.3.5. Conclusions : les oxydants standards

Trois oxydants sont usuellement employés dans le traitement de sites et sols pollués et notamment dans la zone saturée : le permanganate, le persulfate et le peroxyde d'hydrogène. Ces oxydants sont capables de suivre un mécanisme oxydo-réducteur, mais contrairement au permanganate, les deux derniers peuvent également être catalysés pour générer des radicaux selon des réactions du persulfate activé ou de type Fenton ( $H_2O_2$  activé).

Ces deux mécanismes (oxydo-réducteur et radicalaire) vont induire des comportements différents : (i) la persistance de l'oxydant dans un sol, et de fait sa distance de propagation (bien plus courte pour des réactions radicalaires), (ii) la sélectivité de la réaction (propre au mécanisme oxydo-réducteur) dont découle une plus forte consommation de l'oxydant par la matière organique naturelle du sol, ainsi que (iii) les sous-produits générés : précipités de  $MnO_2$ , acide sulfurique et sulfates, ou dioxygène, mais particulièrement les sous-produits oxygénés qui semblent s'accumuler lors d'une oxydation par le permanganate (redox), mais ne sont pas ou peu présents avec les oxydations radicalaires (persulfate activé et Fenton).

Chacun de ces oxydants est tributaire de paramètres clés qui nécessiteront des tests (à échelle laboratoire, en batch ou colonne), suivi d'un test de dimension « pilote » pour que leur efficacité dans le traitement d'un sol pollué soit d'une part attestée, et potentiellement optimisée.

#### 4.4. Oxydants novateurs : les ferrates

Depuis quelques années, les ferrates connaissent un fort engouement au sein des laboratoires pour le traitement de divers polluants en phase aqueuse. Leur efficacité sur un vaste panel de composés organiques et inorganiques, sa forte réactivité oxydante, leur rapidité d'action, et leur capacité d'agent double (oxydant puis coagulant/flocculant) en font des candidats intéressants vis-à-vis du traitement de DNAPL. Pour le permanganate, la production de précipités n'a pas été un facteur rédhibitoire à son application sur site, la question ne pose pour les ferrates (production de précipités ferriques).

##### 4.4.1. Ferrates, des formes super-oxydées du fer

Le fer est l'élément métallique le plus abondant sur Terre. Dans les conditions de surface de la planète (présence d'eau, pH, Eh, température, pression...), l'élément fer est principalement présent sous la forme de  $Fe^0$ ,  $Fe^{II}$  et  $Fe^{III}$ , le  $Fe^{III}$  étant la forme la plus fréquemment rencontrée dans l'environnement compte tenu de sa plus grande plage de stabilité comme l'indiquent les diagrammes potentiel-pH (Figure 15).

Les diagrammes potentiel-pH (Eh-pH) du fer possède de nombreuses variantes. Il peut concerner que les espèces Fe-O-H considérant le  $Fe(OH)_3$  comme la phase stable principale du  $Fe^{III}$  (Figure 15-A), ou intégrer des formes solides minérales comme la goethite ( $FeOOH$ ), l'hématite ( $Fe_2O_3$ ), la magnétite ( $Fe_3O_4$ ), ou encore la présence de carbone, de silice, ou de soufre avec lesquels de nouvelles espèces entrent en considération (Figure 15-B) (Brookins, 1988; Pourbaix, 1966).

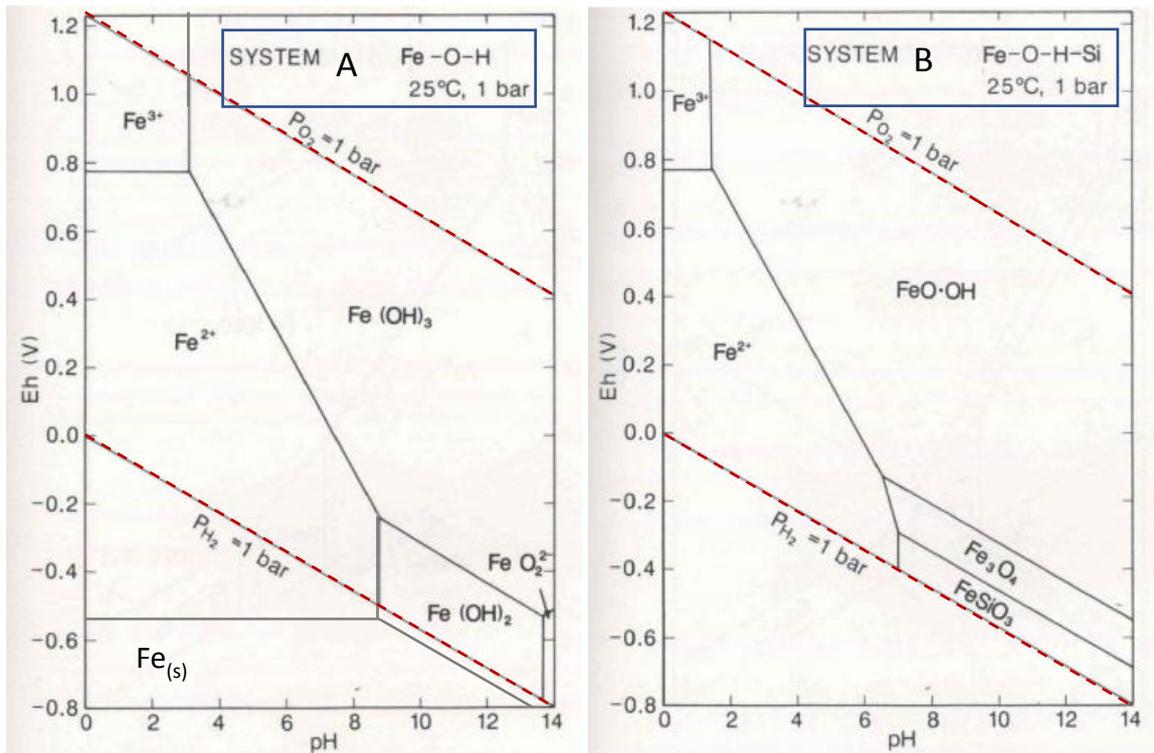


Figure 15 - Diagramme Eh-pH du fer A. considérant  $Fe(OH)_3$  comme espèce stable du  $Fe^{III}$ , et B. considérant la présence de goéthite ( $FeOOH$ ), d'hématite ( $Fe_2O_3$ ) et de silice (figures adaptées de (Brookins, 1988))

Les ferrates sont des espèces de fer à haut degré d'oxydation :  $Fe^{IV}$ ,  $Fe^V$  et  $Fe^{VI}$ . Ces éléments sont très instables ( $Fe^{IV}$ ,  $Fe^V$ ) ou peu stables ( $Fe^{VI}$ ) dans les conditions de surface, et de ce fait, présentent une forte réactivité oxydante.

#### 4.4.2. Comportement des ferrates dans le milieu aqueux

##### 4.4.2.1. Formes des ferrates dans l'eau

Selon les caractéristiques du milieu aqueux, les espèces de ferrates en solution seront différentes. Ils vont par exemple se présenter sous des formes plus ou moins protonées en fonction du pH (Figure 16).

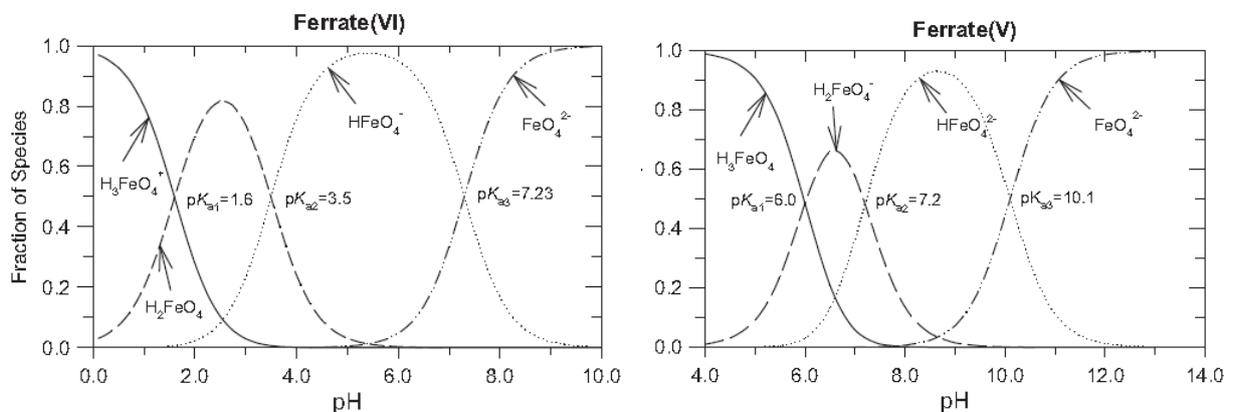


Figure 16 - Distribution des espèces en fonction du pH : ferrates VI et V [V.K. Sharma, 2013]

Le potentiel redox du  $Fe^{VI}$  est très élevé, allant de 2,2 V à  $pH = 0$  jusqu'à 0,72 V à  $pH = 14$  (Wood, 1958) (Figure 17).



**Effet pH** : Les solutions de l'ion ferrate  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  sont d'autant plus stables que le pH est élevé (Tsapin et al., 2000; W. Wagner et al., 1952; You et al., 2010) avec une dégradation minimale pour une valeur de pH comprises entre 9,2 et 9,4 (Figure 18) (Li et al., 2005).

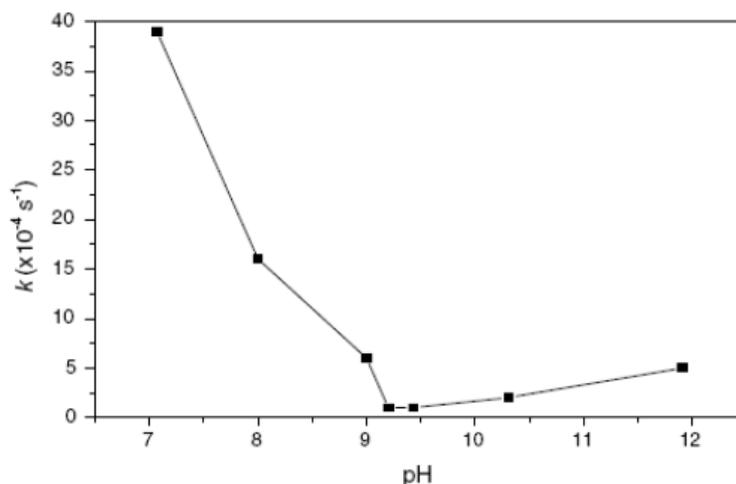


Figure 18 – Constante cinétique  $k$  de la réaction de décomposition du  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  en fonction du pH (Li et al., 2005) pour une concentration  $[\text{FeO}_4^{2-}] = 0.25 \text{ mmol/L}$

**Effet de la concentration** : Les solutions d'ions ferrates sont d'autant plus stables que leur concentration en solution est faible (Schreyer et al., 1953; W. Wagner et al., 1952), et deviennent très rapidement instables (forte diminution en une heure) au-delà de 0.4 g/L (data fournisseur).

**Effet de la présence d'ions** : Certaines études (Kolář et al., 2016; Schreyer and Ockerman, 1951) indiquent que la stabilité et l'efficacité de dégradation des ferrates peuvent être modifiées par la présence d'autres ions en solution. Ainsi la présence de phosphates et de borates dans la solution aqueuse stabilise les  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ . Cette stabilisation est expliquée par une complexation des hydroxydes de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en solution, empêchant leur précipitation et ainsi l'accélération de la réaction de décomposition (Johnson and Sharma, 1999; Schreyer et al., 1953). En revanche, la présence de carbonates accélère leur dégradation (Kolář et al., 2016; Schreyer and Ockerman, 1951).

**Effet de la température** : La température joue un rôle dans la durée de vie des ions  $\text{Fe}^{6+}$  en solution : une faible température implique des mouvements de molécules plus limités et permet ainsi de conserver les espèces réactives plus longtemps (Wagner et al., 1952).

#### 4.4.2.3. Stabilité des ferrates solides

Les ferrates solides sont stables en absence d'humidité et de  $\text{CO}_2$  avec lesquels ils réagissent rapidement.

Les ferrates peuvent se combiner avec les ions sulfates au sein d'un solide appelé sulfatoferrate. Dans ce solide, les atomes de soufre sont substitués au fer dans la maille cristalline. Ce cristal présente alors une grande stabilité (Ostrosi, 2007; Peings et al., 2015).

En effet, les ferrates<sup>VI</sup> s'organisent en tétraèdre  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Ils sont isostructuraux des  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Or, suivant la théorie des orbitales moléculaires, dans une structure tétraédrique  $\text{XO}_4^{m-}$ , les électrons des atomes d'oxygène vont occuper toutes les orbitales de symétrie  $\sigma$  et  $\pi$ . Les orbitales antiliantes  $\sigma^*$  et  $\pi^*$  correspondantes ne seront pas occupées si le cation  $\text{X}^{(8-m)+}$  a une structure électronique de gaz rare (Ostrosi, 2007). Par exemple, l'atome de soufre S a une structure électronique  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ , (égale à celle du néon plus  $3s^2 3p^4$ ), sa forme

tétraédrique  $\text{SO}_4^{2-}$  indique que l'atome est sous forme  $\text{S}^{6+}$  et possède ainsi la configuration électronique du Néon.

En revanche, la configuration électronique du fer est  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$ . Le  $\text{Fe}^{6+}$  possède une configuration  $[\text{Ar}] 3d^2$ , avec encore deux électrons sur ses couches externes qui vont remplir les orbitales antiliantes des liaisons Fe–O et ainsi déstabiliser le tétraèdre. La présence des atomes de Soufre permet donc d'abaisser les charges excédentaires apparentes et d'apporter une stabilité structurale au solide (Neveux et al., 1994).

Différents protocoles de synthèse permettent d'obtenir ferrates de potassium, ferrate de sodium, sulfatoferrates... sous formes de solides plus ou moins purs. Ces différentes techniques sont détaillées dans d'autres travaux (Ostrosi, 2007; Peings, 2014), mais ne sont pas encore tout à fait optimisées pour une production industrielle à moindres coûts. En conséquent, les ferrates sont encore actuellement des produits couteux par rapport aux autres oxydants, par conséquent les études sur les ferrates se limitent aux échelles laboratoires et pilotes.

#### 4.4.2.4. Réactivité des ferrates, mécanismes et produits finaux

Les ferrates réagissent sur les composés organiques selon deux mécanismes réactionnels (Sharma, 2013) :

- une attaque radicalaire, par échange d'un électron ou l'abstraction d'un H labile, entraînant la formation d'un radical  $\text{R}^\bullet$  par rupture homolytique de la liaison (cf. § 4.2.3).
- une attaque oxydo-réductrice par 2 électrons, le ferrate oxyde le substrat pour conduire soit à un substrat oxygéné (RO) ou dimérisé  $\text{R}_2$ , ou encore retire 2 H labiles pour former une double liaison (cf § 4.2.2).

De par leur fort degré d'oxydation, les ions ferrates subiront au minimum deux réactions successives pour atteindre une forme stable ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Le schéma réactionnel de la Figure 19 a été proposé par Sharma (2013).

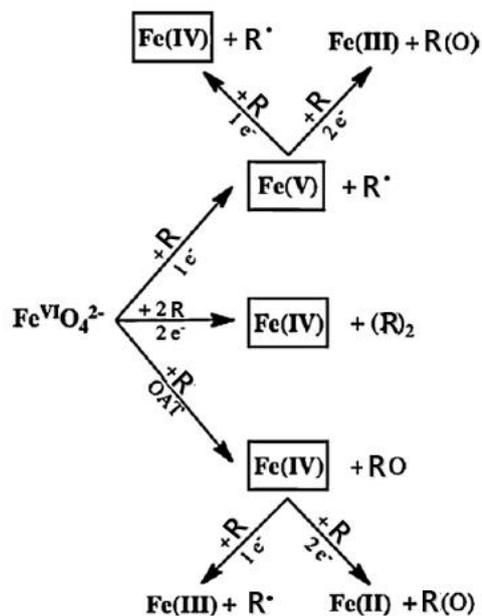


Figure 19 - Schéma réactionnel des ferrates sur une molécule organique R - Schéma adapté de (Sharma, 2013)

Rappelons que les réactions impliquant les  $\text{Fe}^{\text{V}}$  et  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  sont bien plus rapides ( $10^2$  à  $10^5$  fois) que celles mettant en jeu du  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ .

Ces réactions sont très sélectives envers les sites riches en électrons (Sharma, 2013). Une synthèse bibliographique (Rai et al., 2018) recense quelques études ayant proposé des mécanismes réactionnels de dégradation de divers polluants.

Les sous-produits de dégradation directs des  $\text{FeO}_4^{2-}$  sont principalement du dioxygène (dégazage), des ions  $\text{HO}^-$  (basification) et des hydroxydes de fer, non toxiques, qui précipitent dans le milieu. Ces précipités présentent des propriétés de coagulant/floculant, ce qui permet un éventuel post-traitement par adsorption (Peings et al., 2015; Sharma, 2013).

Ainsi, les ferrates ne génèrent aucun produit de fin de réaction (de l'oxydant) toxique pour l'Homme ou l'environnement. Ceci, combiné à son fort potentiel rédox et à sa capacité à suivre deux types de mécanismes réactionnels, font du ferrate<sup>VI</sup> un oxydant prometteur pour la dépollution. Il est à noter que si de nombreuses études ont été réalisées pour la dépollution d'effluents, son utilisation en traitement des sols reste à ce jour peu décrite.

#### 4.4.3. Les Ferrates : outils polyvalents de dépollution

Depuis quelques années, les ferrates ont reçu une grande attention, notamment dans le cadre d'études laboratoire ou sur pilotes pour la dépollution des eaux. Cet oxydant montre une bonne efficacité pour **dégrader** un grand nombre de molécules organiques (cf. synthèses bibliographiques de (Jiang, 2014, 2007; Peings, 2014; Rai et al., 2018; Sharma, 2013; Sharma et al., 2016; Song and Ma, 2013), mais également pour **éliminer** d'autres composés comme les métaux par traitements couplés oxydation / coagulation (Bartzatt et al., 1992; Lee et al., 2003; Lim and Kim, 2010; Pucek et al., 2015a, 2013; Sylvester et al., 2001) ou l'élimination des micro-organismes (Bandala et al., 2009; Jiang, 2014, 2007; Jiang et al., 2006b; Makky et al., 2011; Murmann and Robinson, 1974; Ramseier et al., 2011; Schink and Waite, 1980).

La majorité des exemples détaillés ci-après concernent des études de traitement des eaux (eaux dopées en laboratoire, eaux de surface naturelles ou effluents industriels). Les travaux sur des ferrates ciblant le traitement des milieux solides ou les sols sont encore extrêmement lacunaires.

L'effet des ferrates sur divers polluants peut se répertorier en trois actions principales : l'adsorption (due au caractère coagulant, floculant des précipités ferriques), la transformation du polluant, ou sa dégradation (vers une minéralisation totale).

##### 4.4.3.1. Traitements par adsorption

###### Adsorption de composés organiques

L'action des ferrates sur les composés organiques est premièrement leur oxydation, donc leur dégradation totale ou partielle, selon la dose en oxydant (la dégradation est détaillée ci-après au §4.4.3.3). Il faut néanmoins préciser qu'en cas de dégradation partielle, les composés organiques restants seront le plus souvent adsorbés sur les particules ferriques formées, en particulier si les composés organiques sont peu solubles dans l'eau.

###### Adsorption des métaux

Les métaux constituent un groupe de polluants fréquemment rencontré dans les sols de sidérurgie-cokerie. Les métaux peuvent s'adsorber et co-précipiter avec les boues ferriques (Fe(OH)<sub>3</sub>) générées après oxydation. L'efficacité des ferrates pour éliminer des métaux par adsorption sur les boues ferriques dans l'eau a été démontrée, indiquant des abattements élevés dès la première application pour les métaux suivants : Ag, Cd, Al, Cu, Ce, Sn, Pb, Ba, Co, Mg, Mn, Hg, Tl, Ca, K (Bartzatt et al., 1992).

Pucek et al. (2013) ont étudié en détail les nanoparticules ferriques formées après oxydation et ont mis en évidence une structure cœur-coquille composée de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encerclée d'une couche de Fe(OH)<sub>3</sub>. D'après leurs mesures, en plus du phénomène d'adsorption en surface des grains, une part non négligeable des métaux (arsenic dans cette étude) se retrouve piégée dans la structure cristalline du  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces mêmes auteurs ont mis en évidence un fonctionnement

d'emprisonnement de certains autres **métaux** au sein même des structures de la maghémite ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) limitant la quantité de  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  nécessaire pour conduire à une remédiation efficace du milieu (ratios molaires de l'ordre de 2/1,  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ /Métal) : le  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}$  sont ainsi incorporés dans les sites octaédriques, alors que l' $\text{Al}^{\text{III}}$ , plus petit, se substitue dans les sites tétraédriques. En revanche, peu de ces métaux sont adsorbés en surface au contact des  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Cette incorporation dans le réseau cristallin permet également de limiter la lixiviation des métaux, contrairement à une simple sorption (Prucek et al., 2015a). Néanmoins, tous les métaux ne suivent pas ce mécanisme « d'emprisonnement » : par exemple le rayon ionique du cadmium excède la taille limite des structures octaédriques de la maghémite, il est donc exclusivement retrouvé en surface des grains ferriques. De ce fait, un ratio molaire plus élevé (15/1,  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ /Cd) est nécessaire pour une élimination de 70% du métal de la solution.

Dans un milieu naturel, les métaux sont en présence de bien d'autres composés également susceptibles d'être dégradés par les ferrates, comme par exemple la matière organique naturelle (acides fulviques, humiques...). Une étude de Lim et al (2010) observe ainsi une stabilisation de 87% à 100% des métaux Cu, Mn, et Zn alors que la matière organique du milieu est dégradée à hauteur de 33-86% (Lim and Kim, 2010).

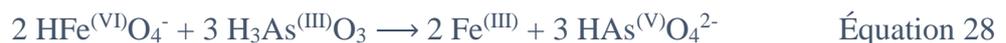
Des études récentes montrent également l'efficacité des ferrates dans le cadre du traitement par adsorption et coagulation de radionucléides ou éléments radioactifs (Rai et al., 2018).

#### 4.4.3.2. Transformation de polluants par les ferrates

##### Oxydation de l'arsenic et du chrome

Certains métaux peuvent également être oxydés par les ferrates.

Par exemple, l'**arsenic** ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) est d'abord oxydé par les ferrates en arsenate ( $\text{As}^{\text{V}}$ , bien moins toxique) avant d'être piégé par coagulation dans le précipité d'hydroxyde ferrique. Lee et al (2003) ont déterminé une stœchiométrie molaire de 3 : 2 en  $\text{As}^{\text{III}}$  :  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  pour cette réaction. Comme l'arsenic et les ferrates se présentent sous des formes plus ou moins protonées en fonction du pH, plusieurs réactions sont possibles. A pH 7, l'équation 28 est proposée (Lee et al., 2003).



Parmi les métaux oxydables, le **chrome** peut poser problème lors du traitement d'un sol pollué par les ferrates. En effet, le  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  est capable d'oxyder le  $\text{Cr}^{\text{III}}$  en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , plus toxique et surtout soluble dans l'eau, contrairement au  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Cette oxydation peut être souhaitée pour extraire le chrome d'une phase solide (Sylvester et al., 2001), cependant, bien que les précipités ferriques adsorbent le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  formé, les effluents doivent être réduits par la suite pour re-immobiliser le chrome sous une forme moins toxique ( $\text{Cr}^{\text{III}}$ ).

##### Oxydation des composés cyanurés

Les **cyanures** sont des polluants fréquemment rencontrés dans les sols et eaux souterraines des sites sidérurgiques et de cokerie.

L'application des ferrates sur les cyanures libres ( $\text{CN}^-$ ) conduit principalement à leur transformation en cyanates ( $\text{CNO}^-$ ), connus pour être mille fois moins toxiques que les cyanures libres (Costarramone et al., 2004; Seung-Mok and Diwakar, 2009; Yngard et al., 2008).

Sur site pollué, les cyanures se présentent généralement sous forme complexée avec des métaux (ex. cuivre, zinc...). Le traitement avec le ferrate (phase aqueuse) permet (i) de séparer les complexes cyanure/métaux et d'oxyder les cyanures en cyanates et (ii) d'adsorber les métaux sur les particules d'hydroxydes de fer ferrique formées suite à l'oxydation, permettant leur stabilisation (Seung-Mok and Diwakar, 2009). En revanche, l'efficacité de ce traitement

dépend du couple métal-CN étudié, de meilleurs abattements ont été obtenus dans le cas du cuivre, du cadmium et du zinc que pour le nickel et l'argent (Costarramone et al., 2004; Seung-Mok and Diwakar, 2009).

#### **Les composés organiques chlorés**

L'emploi des ferrates a été étudié pour le traitement de **solvants chlorés** (Dobosy et al., 2016; Nam et al., 2016). Toutefois, le ratio molaire de  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  à appliquer pour dégrader le Trichloroéthylène (TCE) est important (Dobosy et al., 2016), d'autant plus si le milieu contient d'autres composés organiques.

Sur site, l'emploi de nanoparticules de ferrates encapsulés dans une gaine de paraffine pour traiter des contaminations de TCE dans un sol pollué a été discuté, la couche de paraffine ne se dissolvant qu'au-delà d'une certaine concentration en TCE, les capsulés ne libèreraient l'oxydant qu'au plus proche de la pollution, limitant sa consommation par les autres composés du sol (Lin et al., 2009).

La dégradation par les ferrates de **polychlorobiphényles** (PCB) dans un sol pollué, a révélé de meilleurs abattements par comparaison avec d'autres oxydants conventionnels. Les ferrates semblent dégrader les PCB les plus riches en chlores et former des sous-produits moins chlorés (Monfort et al., 2019).

La dégradation de l'**hexachlorohexane** (HCH) dans l'eau par les ferrates a été rapportée, mais ce polluant étant plutôt sensible à la réduction chimique, une investigation plus approfondie a mis en évidence l'origine de cette dégradation : elle n'était pas due à l'oxydation (les ferrates ne sont pas réactifs par rapport au HCH), mais plutôt induite par la forte élévation du pH du milieu (dû à l'ajout d'oxydant et à sa désactivation dans l'eau) (Homolková et al., 2015).

#### **4.4.3.3. La dégradation de divers composés organiques par les ferrates**

##### **Élimination de la Matière Organique naturelle dissoute**

De nombreux travaux portant sur le traitement des eaux potables ont étudié la dégradation de la matière organique naturelle par les ferrates. La matière organique naturelle dans les eaux, représentée essentiellement par des acides fulviques ou humiques, a été efficacement éliminée lors de l'ajout de ferrates dans la solution suivant deux mécanismes : (i) dégradation par oxydation et (ii) adsorption / précipitation des résidus organiques sur les oxydes ferriques formés (Jiang and Wang, 2003).

L'oxydation par les ferrates de la matière organique naturelle semble dégrader préférentiellement les composés de faible poids moléculaire, et plus particulièrement les petites molécules hydrophiles lorsque l'oxydant est employé en faible concentration. L'analyse par infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) a mis en évidence une destruction préférentielle des cycles aromatiques (Gan et al., 2015).

En présence d'effluents urbains, certains sous-produits organiques halogénés ont pu être générés lors du traitement par ferrates, bien que la quantité finale soit moindre que pour un traitement par  $\text{Cl}_2$  (182  $\mu\text{g/L}$  contre 264  $\mu\text{g/L}$  avec le  $\text{Cl}_2$ , l'échantillon initial ne contenant que 106  $\mu\text{g/L}$ ) (Gombos et al., 2013).

Les ferrates ont montré leur efficacité pour réduire la coloration et l'odeur des eaux, en lien avec la présence de composés soufrés comme les mercaptans (Sharma et al., 1997; Talaiekhosani et al., 2016), et pour oxyder divers autres groupements ou molécules de synthèses (Bielski et al., 1994; Sharma, 2013; Zhang et al., 2012).

## Désinfection et attaque de micro-organismes

Les ferrates peuvent permettre de remplacer des oxydants chlorés ou l'ozone dont certains sous-produits halogénés (formés en présence de chlore, brome ou d'iode comme les trihalométhanes, les bromates, les chlorites, les halonitrométhanes...) peuvent poser des problèmes dans le traitement de l'eau potable (Jiang, 2007).

Ainsi, l'efficacité des ferrates pour la désinfection des eaux potables, des effluents urbains ou industriels a été évaluée par de nombreux travaux. La dégradation des bactéries (*E-Coli* notamment) (Gombos et al., 2013; Jiang, 2014; Jiang et al., 2007, 2006b; Murmann and Robinson, 1974), des virus (Schink and Waite, 1980), des spores (Makky et al., 2011) mais également d'autres formes de protozoaires, de champignons ou d'algues (Jiang, 2014) a été testée. La désinfection implique une dégradation oxydante des micro-organismes (détérioration de la membrane, libération des composés cytoplasmiques) (Ramseier et al., 2011). La réactivité des ferrates dépend du pH de la solution et est beaucoup plus forte en milieu acide (Schink and Waite, 1980).

Appliqués à une échelle pilote, les ferrates sont plus efficaces à moindre concentration pour la désinfection (*E-Coli*) à 100% de désactivation bactérienne que le dichlore et sulfates ferriques (Jiang et al., 2006b) ou que l'hypochlorite de sodium (Bandala et al., 2009), notamment grâce à une oxydation simultanée de la matière organique et des micro-organismes, alors que l'hypochlorite de sodium oxyde la matière organique en premier lieu (Bandala et al., 2009).

Malgré la grande diversité de matrices, les traitements effectués par les ferrates n'ont pas montré la production de sous-produits cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques (CMR) d'après le test d'Ames (Jiang, 2014, 2007).

## Dégradation de polluants "émergents"

Depuis quelques années, la liste des polluants considérés comme émergents ne cesse de s'élargir. Souvent récalcitrants et donc peu dégradés par les microorganismes, ces composés s'accumulent dans l'environnement et/ou dans les effluents de STEP. Les oxydants classiques ne sont pas toujours efficaces pour traiter ces polluants émergents, d'où la nécessité de travaux de recherche pour évaluer l'action des ferrates sur ces produits.

On compte parmi ces polluants émergents dégradés par les ferrates, les produits pharmaceutiques (Kim et al., 2011; Peings et al., 2017; Sharma, 2008; Vithanage et al., 2014; Zhou and Jiang, 2015), les perturbateurs endocriniens (Han et al., 2015; Hrabak et al., 2016; Lee and von Gunten, 2010; Yang et al., 2012) et les pesticides (Liu et al., 2019b, 2019a; Manoli et al., 2019). La dégradation par les ferrates de composés pharmaceutiques de structures aromatiques s'est montrée efficace, mais s'accompagne de la formation de nombreux sous-produits oxygénés (Zhou and Jiang, 2015), comme des composés phénolés ou des quinones (Han et al., 2015).

Le pH de la solution peut impacter fortement la réaction dans le cas où le polluant présente un groupement ionisable (acide ou base faible). Par exemple, les sulfonamides (ou autres composés soufrés) présentent un pôle R-SH / R-S<sup>-</sup> chargé négativement à pH basique, ce qui limite la réaction des FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> par répulsion de charges (Sharma, 2008).

De plus, l'efficacité du traitement par ferrates s'est montrée dépendante de la structure moléculaire du micropolluant. Ainsi, les groupes donneurs d'électrons favorisent la dégradation (oléfines, amines I et II, phénols, doubles liaisons conjuguées...), mais la gêne stérique et/ou la stabilisation de certains groupes électronégatifs (chlorures, amines tertiaires et quelques acides aromatiques) limitent voire inhibent la dégradation (Yang et al., 2012). Certains polluants, comme l'ibuprofène par exemple présentent une très faible réactivité vis-à-vis des ferrates (Lee and von Gunten, 2010; Peings et al., 2017; Sharma and Mishra, 2006), leur disparition du milieu aqueux est donc plutôt attribuée à une séparation physique par adsorption sur les particules de Fe(OH)<sub>3</sub> qui coagulent et précipitent après oxydation (Peings et al., 2017).

## Dégradation des hydrocarbures

Les hydrocarbures peuvent être regroupés en deux familles distinctes : (i) les hydrocarbures aliphatiques formés de chaînes saturées linéaires ou cycliques, et (ii) les hydrocarbures aromatiques contenant des liaisons insaturées (doubles ou triples) délocalisées dans la molécule.

### Les hydrocarbures aliphatiques :

L'efficacité des ferrates pour dégrader les **hydrocarbures aliphatiques** a été étudiée par quelques auteurs.

En absence d'eau et en présence d'un catalyseur (argile montmorillonite acide K10), l'oxydation par les ferrates d'un mélange de composés aliphatiques (*n*-pentane, *n*-hexane, cyclohexane...) a révélé une faible dégradation des *n*-alcanes et une production limitée de *n*-alcanol et *n*-alcanones après 24 h de contact. Une dégradation plus importante des cycloalcanes est observée avec production d'alcools et de cétones, démontrant une meilleure réactivité des formes cycliques (Delaude and Laszlo, 1996).

L'adamantane n'a été dégradée uniquement dans certains solvants spécifiques comme le CCl<sub>4</sub> et en présence d'un catalyseur, avec formation d'adamantanol et d'adamantanone, indiquant la difficulté d'oxydation de certains alcanes (Delaude and Laszlo, 1996).

La réactivité des ferrates sur des hydrocarbures aliphatiques est bien plus lente que pour des composés contenant des hétéroatomes, ou des formes aromatiques. Il est par exemple possible de désulfurer un diesel par oxydation des benzothiophènes et dibenzothiophènes avec les ferrates sans décomposition des composés aliphatiques du diesel. En excès d'oxydant, les oléfines et les composés azotés contenus dans le diesel sont dégradés préférentiellement tandis que les phases aliphatiques ne sont pas affectées (Liu et al., 2008).

Chacun de ces travaux montre une faible réactivité des hydrocarbures aliphatiques, malgré une grande quantité d'oxydant et la présence de catalyseur. Il est donc très probable qu'en condition réelle (sites et sols pollués), la dégradation de ces produits par les ferrates soit très limitée, voire inexistante.

Les composés aliphatiques sont très peu, voire pas réactifs vis-à-vis de l'oxydoréduction, mais plus rapidement dégradés par mécanisme radicalaire, ce qui, mis en comparaison avec les études mentionnées, pourrait indiquer que le caractère radicalaire des ferrates ne se développe que très peu dans les conditions d'utilisation présentées précédemment.

### Les hydrocarbures aromatiques :

Contrairement aux hydrocarbures aliphatiques, l'oxydation des **hydrocarbures aromatiques par les ferrates** semblent démontrer une bien plus grande efficacité, notamment dans le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

La dégradation, en phase aqueuse de plusieurs **HAP** (naphtalène, phénanthrène ou pyrène) par des ferrates, atteint un équilibre et un rendement maximal de dégradation après seulement 5 min d'oxydation (25% pour le naphtalène, 59% pour le pyrène et 81% du phénanthrène) (Guan et al. (2014). Une augmentation de la concentration en ferrate améliore les rendements de dégradation pour ces trois HAP. Cette étude montre également, dans le cadre de l'oxydation du phénanthrène, l'apparition de 9,10-phénanthraquinone comme sous-produit principal, mais également la 9H fluorénone, et dans une moindre mesure la présence de diphényl-2,2-biformaldéhyde et de diméthylbenzénal (Guan et al., 2014).

L'oxydation d'une eau de lessivage de bitume traitée à faible concentration en ferrates montre une dégradation préférentielle des espèces aromatiques de faible poids moléculaire (2-3 cycles), alors qu'à plus forte dose les composés de tous poids moléculaires subissent l'oxydation (Wang et al., 2016).

Certains composés des BTEX ont également été dégradés par les ferrates dans l'eau, l'éthylbenzène et les xylènes étant fortement abattus (75-81%) ainsi que le toluène (54-57%) dès 3 jours. Le benzène en revanche se montre plus récalcitrant, avec un abattement de seulement 50% après 14 jours (Minetti et al., 2017), et probablement dû à une évaporation ou adsorption du polluant plutôt que son oxydation (les ferrates étant très peu stables en solution). Dans un effluent industriel, les ferrates se montrent peu sélectifs envers les BTEX en comparaison des autres composés organiques présents azotés (Lacina and Goold, 2015).

Connaissant la sélectivité des ferrates pour les pôles riches en électrons, la dégradation des **composés aromatiques polycycliques ou monocycliques polaires** devrait être tout aussi propice. Cependant, différentes réactivités ont pu être observées.

La dégradation des benzothiophène et dibenzothiophène (atome de soufre dans la structure aromatique) s'est montrée suffisamment lente pour que leur oxydation par les ferrates soit concurrencée par la désactivation des ferrates (réaction avec l'eau) (Liu et al., 2008). Inversement, l'oxydation par les ferrates de formes naphténiques classiques, oxygénées et soufrées (thiols et sulfides, groupements extérieurs au système aromatique), a montré une dégradation préférentielle des composés soufrés (Wang et al., 2016). Selon la configuration moléculaire du CAP polaire, et notamment la stabilisation électronique, certains sites d'hétéroatomes seront donc plus réactifs que d'autres.

L'oxydation du phénol par des ferrates et sulfatoferrates (de même concentration en  $Fe^{VI}$ ) n'ont pas montré de rendements (et constante de réaction) différents, indiquant que la présence de sulfates, carbonates dissous et autres impuretés ioniques (apportés par les sulfatoferrates) ne perturbe pas la réactivité des ferrates. L'oxydation de phénol dilué dans de l'eau et présent dans deux effluents industriels a également montré (i) que le phénol est dégradé intégralement avant diminution des sous-produits formés, et (ii) que le phénol est dégradé préférentiellement par rapport aux autres composés organiques des effluents (diminution moins importante et plus lente du Carbone Organique Total). L'efficacité de la dégradation n'est pas augmentée par un excès de ferrates, indiquant une probable autodégradation de l'oxydant.

De nombreux sous-produits d'oxydation sont observés, des formes de quinones, d'alcools, cétones et quelques acides issus du clivage du cycle benzénique sont formés, jusqu'à une minéralisation complète et une émission de  $CO_2$  (Peings et al., 2015).

#### 4.4.4. Conclusion sur les ferrates

Les ferrates montrent donc une efficacité de traitement sur un vaste panel de composés, grâce à ses trois modes d'action : (i) **adsorption** sur les particules ferriques formées, (ii) **transformation** par oxydation ou (iii) **dégradation** des composés organiques, en passant par la formation de sous-produits oxygénés jusqu'à minéralisation totale (en présence des bonnes proportions d'oxydant).

Concernant les composés organiques, les ferrates semblent sélectifs envers les groupements riches en électrons, et de fait envers les systèmes aromatiques, tout en oxydant parallèlement tout autre composé organique facilement dégradable présent dans le milieu. Des sous-produits oxygénés ont été observés dans de nombreux cas, se montrant parfois moins réactifs que les polluants initiaux, résultant en leur accumulation temporaire. Certaines structures stables comme le benzène, et les composés de type aliphatiques se sont montrés peu propices à une oxydation par les ferrates.

Peu d'études font état de la dégradation des HAP et CAP polaires par les ferrates (Guan et al., 2014), et de l'emploi de cet oxydant dans un sol pollué.

## 5. Conclusions

Cette synthèse bibliographique s'est intéressée aux trois thèmes clés de la thèse : (i) le sol dans un contexte de friche industrielle polluée, notamment par des contaminants organiques que sont (ii) les Composés et Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, et (iii) les différentes options de traitements de dépollution d'un aquifère contaminé, tout particulièrement par oxydation chimique *in situ*.

Les termes définissant la structure et la composition du sol et sous-sol sont ainsi présentés, ainsi que le concept de sol pollués et le comportement de celui-ci face à la pollution. Le déversement de goudron de houille dans un sol, par exemple, va générer un gradient de pollution depuis la surface jusqu'au substratum imperméable où s'accumule le DNAPL. Cette phase pure ne subit que peu d'altérations au cours du temps, et sert de zone source à la diffusion de panaches de pollution.

La composition d'un goudron de houille dépend du procédé d'origine, avec une prédominance en composés aromatiques polycycliques (CAP), dont les représentants réglementaires sont les 16 HAP US EPA, 16 molécules de structures typiques retrouvées dans chaque contamination de cette catégorie (matières organiques anthropiques). Ces HAP ne représentent en revanche qu'une fraction non exhaustive du goudron de houille ou du DNAPL, les CAP polaires (oxygénés, azotés ou soufrés) peuvent également être présents en quantité non négligeables. La présence d'un hétéroatome leur confère une meilleure solubilité que les HAP de même structure, d'où une meilleure mobilité au sein de l'aquifère. De plus, certains CAP-O peuvent être formés lors de dégradations de HAP (oxydation chimique, biotique ...), dont certaines formes cétones se sont révélées particulièrement toxiques.

Pour traiter ces zones fortement contaminées par des Composés Aromatiques Polycycliques, dont des HAP et CAP-polaires, de nombreuses techniques de remédiation existent, tant physiques, biologiques, que chimiques. Cette synthèse bibliographique s'est principalement intéressée aux traitements par oxydation chimique des polluants.

Deux mécanismes régissent les réactions d'oxydation : (i) l'oxydo-réduction avec échange d'une paire d'électrons, et (ii) le mécanisme radicalaire ne mettant en jeu qu'un seul électron avec scission homolytique de la liaison. Si la première se montre sélective envers les groupements riches en électrons et les composés « facilement » oxydables, et semble propice à la formation de sous-produits oxygénés (intermédiaires réactionnels), les radicaux sont au contraire non sélectifs et réagissent de façon extrêmement rapide selon plusieurs voies réactionnelles.

Trois oxydants, usuellement employés pour la dépollution des sols répondent à ces mécanismes :

- i) Le permanganate, uniquement oxydo-réducteur, a l'avantage de présenter une activité rémanente dans les sols (sur plusieurs mois), bien que l'oxydant soit partiellement consommé par la matière organique naturelle. La précipitation de MnO<sub>2</sub> peut limiter la dégradation (par recouvrement de la zone polluée ou colmatage du sol affectant la perméabilité), et le permanganate semble générer des sous-produits oxygénés, notamment des CAP-O suite à la dégradation de HAP.
- ii) Le persulfate, capable de réagir par oxydoréduction mais préférentiellement catalysé pour former des radicaux, est très efficace dans le traitement des HAP et ne semble pas former de CAP-O. Il acidifie en revanche le milieu, ce qui peut induire la

remobilisation de métaux dans le traitement d'un sol de cokerie, dans le cas où le pouvoir tampon du sol ne serait pas suffisant pour compenser la chute du pH. De plus le persulfate libre une grande quantité de sulfates.

- iii) Le peroxyde d'hydrogène, plus connu dans sa forme catalysée (radicalaire) sous le nom de réactif de Fenton, également efficace dans le traitement des CAP. Quelques sous-produits oxygénés ont pu être mesurés avec cet oxydant. Pour une application sur des sols, le Fenton-like est préféré de sorte de pouvoir l'appliquer à pH neutre.

Les ferrates de potassium sont identifiés depuis quelques années comme très prometteurs pour dégrader de nombreux polluants dans le domaine du traitement des eaux. Ils peuvent suivre deux voies d'oxydation : les mécanismes d'oxydo-réduction et/ou radicalaires. Les produits de fin de réaction de l'oxydant (boues ferriques) présentent des capacités d'adsorption, de coagulation et de floculation permettant un post traitement des composés organiques résiduels et des métaux. Par ailleurs, la boue ferrique générée ne présente aucune toxicité pour le milieu récepteur. Efficace dans le traitement de nombreux polluants potentiellement présents dans un sol de sidérurgie/cokerie (métaux, cyanures, CAP...), cet oxydant représente donc une voie de dépollution intéressante mais encore peu étudiée à ce jour pour l'oxydation de HAP et CAP-polaires dans un sol et un aquifère.

Les ferrates n'ont encore jamais été étudiés en flux dynamique dans un milieu poreux : les nombreux précipités ferriques issus de l'oxydation, ainsi que la présence de sous-produits oxygénés, mise en évidence à plusieurs reprises, sont autant de points cruciaux à déterminer en vue d'une injection pour un traitement *in situ*.

Les objectifs de la thèse sont donc d'étudier et de comparer l'efficacité oxydante **des ferrates** à celle d'autres oxydants pour le traitement de matrices solides (matrices neutre ou terre du site) dopées par du DNAPL issu de goudron de houille en conditions statique et dynamique.

Les travaux visent particulièrement à :

- (i) mieux comprendre les mécanismes de dégradation des CAP selon l'oxydant employé,
- (ii) évaluer la potentielle formation de sous-produits toxiques (CAP-O cétones) au cours de l'oxydation, ou de sous-produits inorganiques contraignants (acides, sels, précipités...)
- (iii) et identifier les limitations éventuelles pour une application *in situ*.

La réussite d'un traitement ISCO dépend de nombreux paramètres (efficacité de l'oxydant sur un type de polluant, accessibilité et disponibilité de la pollution, présence d'éléments naturels perturbant la réaction...). L'oxydation de la pollution complexe que représente le DNAPL doit être validée à l'échelle laboratoire (en termes de rendement d'oxydation), et l'impact de la matrice du sol sur la consommation de l'oxydant doit également être déterminé. Les tests simples et homogènes sous forme de batches permettent une sélection des oxydants, alors que les tests en condition dynamique (colonne) renseignent sur la capacité de l'oxydant à atteindre et dégrader effectivement la pollution dans un milieu poreux, tout en renseignant sur la qualité des eaux de lixiviation.

Des paramètres clés peuvent être identifiés grâce à ces essais en laboratoire (batch puis colonne) afin de mieux préparer et dimensionner un test pilote, puis passer à une application du traitement de dépollution sur site. En effet, chaque sol présente des propriétés et interactions avec les polluants uniques, prévoir le comportement d'un oxydant sur une matrice « naturelle » polluée peut s'avérer très complexe. Les essais en laboratoire sont, de fait, primordiaux.

# CHAPITRE II : Matériels et Méthodes d'analyse



# 1. Introduction

Ce chapitre présente les différentes méthodologies expérimentales appliquées pour préparer les expériences laboratoires, analyser les échantillons et interpréter les résultats au cours de chaque étape. Les techniques d'analyse mises en œuvre et les modes opératoires sont détaillées, excepté les protocoles spécifiques aux expérimentations batch et colonne. Ces derniers sont décrits au début des chapitres dédiés.

Les séries de tests en batch ont été menées dans les laboratoires LIEC et GeoRessources à Nancy, alors que les expérimentations en colonnes se sont déroulées dans les laboratoires du BRGM à Orléans. De fait, quelques “doublons” (en termes de produits chimiques ou de techniques d'analyse) sont présentés ci-après. Le lieu sera précisé en cas de besoin.

## 2. Matériels

### 2.1. Liste des produits chimiques

#### 2.1.1. Solvants

Les différents solvants utilisés pour les extractions ou dilutions sont listés ci-après :

- dichlorométhane (DCM) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  stab amylene, HPLC grade, Biosolve) à GeoRessources, et (puriss ACS reagent ISO (GC) 99,9% de Sigma Aldrich) au BRGM
- méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , HPLC grade, Carlo Erba Reagents)
- acétone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , HPLC grade, Biosolve)
- *n*-hexane ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , HPLC grade, Biosolve)

L'eau déminéralisée (DI) utilisée dans les expériences, a été produite à l'aide d'un système Elga Purelab de chez Véolia à GeoRessources, et par un purificateur Elix® Essential connecté à un Milli-Q® Gradient A10 de Merck au BRGM.

#### 2.1.2. Additifs

Dans le cadre des expériences en batch, une solution d'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ , 99.0% Sigma Aldrich) a été ajoutée comme biocide dans les ballons (à une concentration de 200 mg/L, excepté dans le cas des tests à pH acide car le produit peut générer un gaz toxique).

Pour les tests en colonnes (au BRGM), l'eau DI a été dopée par du sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ , 99% Extra Pure, SLR, Dried, Fisher Chemical) afin de fixer la conductivité à la valeur moyenne mesurée dans la nappe du site de l'ancienne cokerie : 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (concentration 1,59 g/L) et de stabiliser l'un des oxydants.

Les tests de traçage de l'écoulement ont été effectués avec du bromure de potassium (KBr 99%+, Alfa Aesar) à une concentration de 20 mg/L.

L'ajustement du pH a été réalisé si nécessaire pour (i) acidifier le milieu réactionnel lors de la catalyse du Fenton classique à pH 3 par de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  puriss ACS reagent ISO, 95-97%, Sigma Aldrich), et (ii) imposer un pH pour mesurer la capacité d'échange acido-basique du sol, cette fois à l'aide d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  65%+, Sigma Aldrich) ou de soude (NaOH pellets 99%+, Sigma Aldrich).

### 2.1.3. Oxydants

#### Pour les essais en condition batch

Deux ferrates ont été testés :

- Sulfatoferrates  $K_2(Fe_{0,5}S_{0,5})O_4$  dans lequel le  $K_2FeO_4$  est concentré à 12%, synthétisé selon le brevet RF2908128 (Castetbon et al., 2008) (fourni par l'Université de Pau), appelé ferrate (1)
- Ferrates Envifer  $K_2FeO_4$  de Nano Iron, nommé ferrate (2), dont la pureté annoncée est de **38.6%**, mais la pureté effective seulement de 29,8 %<sub>m</sub> (voir Chapitre II, §3.4.2).

Et comparés à d'autres oxydants conventionnels, à savoir :

- permanganate de potassium ( $KMnO_4$ , 99+%, Acros Organics)
- peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$  30%, Analar Normapur VWR Chemicals), seul ou catalysé par un procédé de Fenton-like avec de la magnétite ( $Fe_3O_4$ , 97%, 44  $\mu m$ , Alfa Aesar) ou catalysé comme un Fenton classique avec du fer<sup>II</sup> (Sulfate de fer heptahydraté  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , ACS reagent, >99,0%, Sigma Aldrich) en milieu acidifié -pH 3
- persulfate de sodium ( $Na_2S_2O_8$ , 95+%, Fisher Scientific) activé thermiquement à 60 °C.

#### Pour les expériences en colonnes

Deux oxydants ont été comparés :

- les ferrates Envifer  $K_2FeO_4$ , de Nano Iron, lot de pureté 25 %<sub>m</sub>, ferrate (2)
- le permanganate ( $KMnO_4$  99+%, Acros Organics)

## 2.2. Matrices, goudron, dosages et pré-traitements

### 2.2.1. Matrices solides

Du sable de Fontainebleau (180-500  $\mu m$ , Carlo Erba Reagents), employé comme support neutre dans les essais en condition batch, a été extrait au Dionex ASE 350 selon la méthode de rinçage (détaillé au § 3.1.3) afin d'éliminer toutes traces potentielles de contaminations organiques.

De la bentonite de Géorgie (Devineau et al, 2005), également utilisée pour les tests en batch (pour stabiliser les CAP volatils) a été lavée par deux séries d'extractions en ballon avec un volume de mélange DCM/méthanol (50/50 v/v) égal au volume d'argile.

Des billes de verre (1 mm diamètre, Sablières Palvadeau les Douèmes) ont été employées comme matrice neutre et calibrée pour les essais colonne. Un test de tamisage a montré un diamètre compris entre 0,9 et 1,2 mm.

Un échantillon commun avec la thèse de N. Philippe - REMEA (BIOXYVAL), d'environ 35 kg de terre du site de l'ancienne cokerie (S-COK) a été prélevé lors du carottage PM1 à l'ouest de la zone pilote (zone en amont hydraulique) entre 3-4 m de profondeur au niveau de la zone saturée impactée par les goudrons (Figure 20). De plus amples informations concernant le site pilote, son historique, son contexte hydrogéologique et les diverses pollutions mesurées dans la terre et les eaux sont données en Annexe 1.

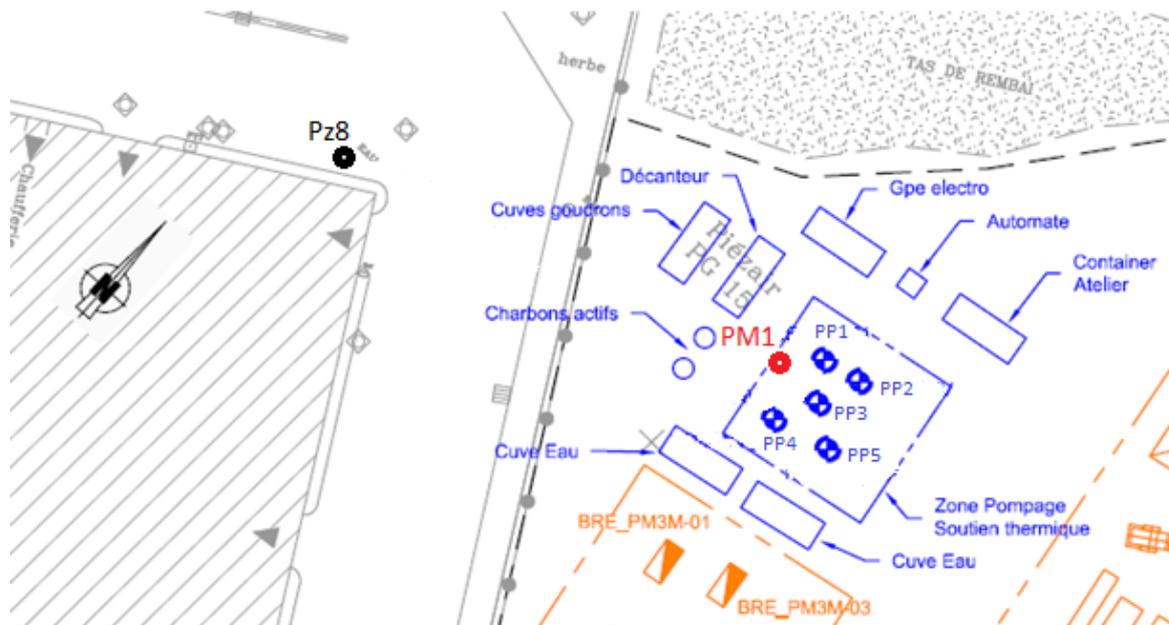


Figure 20 - Emplacement des zones de prélèvement des échantillons de terre (PM1 en rouge) et de DNAPL (Pz8 en noir) sur le site de l'ancienne cokerie (figure adaptée du plan du site transmis aux partenaires de BIOXYVAL)

Un kilogramme de cet échantillon a été récupéré pour les essais batch. Cette terre humide et imbibée de DNAPL a d'abord été séchée par lyophilisation à l'aide d'un équipement Cryotech CRIOS-55, puis a été lavée 4 fois avec un volume équivalent (500 mL de solvant pour 500 mL de terre) de mélange DCM/méthanol (50/50 v/v) à température ambiante, suivi de 3 rinçages avec uniquement du DCM (après le 3<sup>ème</sup> lavage, moins d'1 % de la masse totale est extraite). Le solide est ensuite tamisé à 2 mm, le refus est écarté et le tamis est broyé (broyeur à billes), puis de nouveau tamisé à 500 µm.

Environ 10 kg ont été utilisés dans le cadre des expériences en colonne. Le prétraitement diffère légèrement : un premier tri manuel a permis de retirer les galets et gravats (> 1 cm), puis le sol a été directement lavé 9 fois par un volume équivalent (idem que précédemment) en DCM à température ambiante (par lots de 500 g environ). Chaque lavage étant agité manuellement (spatule) puis laissé au repos 15-30 min avant de retirer le solvant par surverse. La terre extraite est ensuite évaporée sous hotte ventilée (évaporation du DCM), puis chauffée sur plaque chauffante à 100 °C pour éliminer l'eau résiduelle. Une fois secs, les agrégats sont disloqués manuellement et la terre est tamisée à 2 mm.

### 2.2.2. Echantillon de DNAPL

Le DNAPL a été pompé en juin 2017 dans l'ouvrage Pz8 à 3-4m de profondeur, au niveau de la nappe perchée (Figure 20), puis stocké dans des flacons en verre, en chambre froide. Quelques informations complémentaires concernant ce DNAPL sont données en Annexe 1 et 3, ainsi que ci-après avec le paragraphe 4. Caractérisation des matrices).

#### Expériences en condition batch :

Le DNAPL est d'abord séparé de la phase aqueuse surnageant (échantillon issu du terrain). Pour cela, il est pompé sous le niveau d'eau, puis filtré sur des filtres GF/D-Whatman (2.7 µm, glass microfiber filter, GE Healthcare Life Science) pour en extraire les particules fines.

Afin de pallier les problèmes de pertes des composés volatils au cours des expériences, une adaptation du protocole a été nécessaire. Ainsi un pré-traitement du DNAPL pour en éliminer préalablement les composés les plus volatils (naphtalène entre autres) a été réalisé par

évaporation sous vide à l'aide d'un Rotovap R-215 BUCHI. Il est mentionné dans ce manuscrit sous le nom de **DNAPL évaporé ou DNAPL<sub>ev</sub>**.

L'emploi du terme **DNAPL** correspond au **goudron filtré sans eau**, et le **DNAPL brut** correspond quant à lui à l'échantillon tel que prélevé sur le site (séparé de l'eau surnageante).

Pour faciliter et homogénéiser le dopage sur sable/terre, ce DNAPL a été dilué dans du DCM à 17 g/L dans un flacon en verre brun conservé à 4 °C, le produit étant ramené à température ambiante et agité avant chaque utilisation.

### Expériences en condition colonne :

Contrairement aux essais batch, les quantités de DNAPL manipulées en colonne sont bien plus importantes. Le travail a donc été mené sur le DNAPL brut.

## 2.3. Calcul de la Dose Stœchiométrique en Oxydant (DSO)

La Dose Stœchiométrique en Oxydant (DSO) correspond à la quantité minimale d'oxydant nécessaire à la minéralisation totale de la pollution (libération de molécules élémentaires CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>...). Pour la dégradation d'un composé pur, elle sera facilement déterminée en fonction de la formule chimique, par exemple 16 molécules de permanganate seront nécessaires à la minéralisation d'une molécule de naphthalène (équation 30).



En revanche, en présence d'un mélange complexe de composés, dont certains ne sont pas identifiés, comme c'est le cas du DNAPL de cette étude, le calcul de la DSO sera basé sur le Ratio Molaire Stœchiométrique (RMS – équation 31). Le RMS est calculé à partir de la formule brute équivalente théorique (C<sub>c</sub>H<sub>h</sub>O<sub>o</sub>N<sub>n</sub>S<sub>s</sub>) de la Matière Organique Extractible (MOE), méthode détaillée par (Ranc et al., 2016).

La totalité du mélange (DNAPL) est alors comparée à un composé unique hypothétique dont la formule chimique théorique C<sub>c</sub>H<sub>h</sub>O<sub>o</sub>N<sub>n</sub>S<sub>s</sub>, suivant les résultats de l'analyse élémentaire.

Le calcul du RMS suit l'équation 31 (Simonnot and Croze, 2012).

$$\text{RMS} = \frac{N_{\text{H}} + 2 N_{\text{IIA}} + 3 N_{\text{IIIA}} + 4 N_{\text{C}} - 3 N_{\text{N}} - 2 N_{\text{O}} - N_{\text{F}}}{N_{\text{e}}} \quad \text{Équation 30}$$

Dont :

- RMS : le ratio molaire stœchiométrique oxydant/polluant C<sub>c</sub>H<sub>h</sub>O<sub>o</sub>N<sub>n</sub>S<sub>s</sub>
- N<sub>H</sub> : nombre d'atomes d'hydrogène ou de métaux alcalins (Groupe IA de la Classification Périodique des Eléments) dans le polluant
- N<sub>IIA</sub> : nombre d'atomes de la famille des métaux alcalino-terreux (Groupe IIA) dans le polluant
- N<sub>IIIA</sub> : nombre d'atomes de la famille du bore (Groupe IIIA) dans le polluant
- N<sub>C</sub> : nombre d'atomes de carbone ou de cristallogènes (Groupe IVA) dans le polluant
- N<sub>N</sub> : nombre d'atomes d'azote ou de pnictogène (Groupe VA) dans le polluant
- N<sub>O</sub> : nombre d'atomes d'oxygène ou de chalcogènes (Groupe VIA) dans le polluant
- N<sub>F</sub> : nombre d'atomes de fluor ou d'halogènes (Groupe VIIA) dans le polluant
- N<sub>e</sub> : nombre d'électrons gagnés par l'oxydant (selon sa demi-équation d'oxydo-réduction)

Comme Ranc et al. (2016) le proposent, le nombre d'électrons prélevés par l'oxydant (N<sub>e</sub>) est défini par les demi-équations redox, et non via les équations des espèces radicalaires, il est

donc de 3 pour le permanganate et les ferrates (en considérant le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  comme le sous-produit d'oxydation majoritaire) et de 2 pour le peroxyde d'hydrogène et le persulfate (équations 32).



La quantité d'oxydant est ensuite calculée en fonction de la masse de Matière Organique Extractible (considérée égale à la masse de DNAPL ajouté) pour tenter d'appliquer une dose la plus représentative possible, selon l'équation 33.

$$\text{DSO}_{\text{MOE}} = \text{RMS} \times \frac{m \times \text{MOE} \times 10^{-3} \times (w_{\text{C}} + w_{\text{H}} + w_{\text{O}})}{M_{\text{C}} \times c + M_{\text{H}} \times h + M_{\text{O}} \times o} \quad \text{Équation 32}$$

Avec :

- $\text{DSO}_{\text{MOE}}$  : Dose Stœchiométrique en Oxydant calculé à partir de la MOE (mol)
- RMS : ratio molaire stœchiométrique oxydant/ $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o\text{N}_n\text{S}_s$  (mol/mol)
- m : masse de sol à traiter (g)
- MOE : teneur en matière organique extractible du sol (mg/g)
- $w_{\text{C}}$ ,  $w_{\text{H}}$ ,  $w_{\text{O}}$  : fraction massique en carbone, hydrogène et oxygène dans la MOE, respectivement, en (g/g)
- $M_{\text{C}}$ ,  $M_{\text{H}}$ ,  $M_{\text{O}}$  : masse molaire de carbone, hydrogène ou oxygène respectivement (g/mol)
- c, h, o : nombre d'atomes de carbone, hydrogène, et oxygène, respectivement, dans  $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o$  (formule brute équivalente de la MOE).

Dans les essais en batch, une dose stœchiométrique (1 DSO) est appliquée, alors que lors des essais colonnes, la concentration totale injectée est de 0,35 DSO.

### 3. Méthodes analytiques

#### 3.1. Traitement et analyses des phases organiques

##### 3.1.1. Analyse élémentaire

Une analyse élémentaire C, H, O, N, S a été effectuée sur l'échantillon de DNAPL par le laboratoire de Mesures Physiques de l'Université de Montpellier-France, par combustion catalytique à l'aide d'un Elementar Vario Micro Cube, avec un détecteur catharomètre (TCD).

D'autres DNAPL prélevés sur le site de l'ancienne cokerie (à l'extrémité Est du site, dans le cadre de la thèse de Boulangé, (2017)) ont également été envoyés en analyse pour comparaison.

### 3.1.2. Séchage de l'échantillon par lyophilisation

Comme évoqué précédemment, le DNAPL contient des composés volatils sensibles aux techniques d'évaporation des solvants (DCM comme eau). De fait, pour limiter l'évaporation des polluants lors de l'étape de lyophilisation, 4 g de bentonite sont ajoutés aux échantillons issus des essais en batch en fin de traitement, le milieu réactionnel est ensuite agité 30 min puis congelé.

Une fois les échantillons congelés à  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le col des ballons les contenant est recouvert d'un papier Kimtech (pour limiter l'envol de particules fines hors du ballon), puis 3 à 6 échantillons (ballons entiers) sont placés au cœur d'un lyophilisateur Cryotec (connecté à une pompe à vide Edwards RV5) (Figure 21). Le vide est maintenu à environ 80 Torr (0,1 bar) pour une température entre  $-45$  et  $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant environ 40 heures jusqu'à sublimation complète de la glace. L'appareil est recouvert d'un voile noir pour limiter toute dégradation photochimique au cours de ce processus (Figure 21).



Figure 21 - Système de déshydratation par lyophilisation - expériences batch

Ces étapes ont été appliquées aux échantillons issus des essais en batch avant extraction de la MOE, mais pas dans le cadre des tests colonnes (dont le DNAPL brut contient une grande quantité de composés volatils, le risque d'une trop forte perte a favorisé le choix d'une extraction liquide-liquide en présence de l'eau). En revanche, les filtres obtenus après filtration des échantillons ont été séchés par lyophilisation (environ 5h) avant leur extraction.

### 3.1.3. Extraction et mesure de la Matière Organique Extractible (MOE)

Trois techniques d'extraction ont été appliquées tout au long de cette étude :

- Extraction en ballon, par chauffage à reflux ( $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) à l'aide d'un extracteur Radleystech (Figure 22) avec 40 mL de DCM sous agitation pendant 30 min (groupe froid à  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le surnageant est prélevé et l'opération d'extraction est renouvelée. Les 80 mL d'extrait sont ensuite filtrés sur filtres GF/F (Whatman  $0,7\text{ }\mu\text{m}$  mesh glass microfiber filter - GE Healthcare Life Science). Cette technique est appliquée lors des essais en batch.
- Extraction manuelle à température ambiante, en bécher avec un litre de DCM mélangé et agité avec le lit de billes ou la terre/l'eau avant prélèvement (par surverse) et séparation liquide-liquide (ampoule à décanter) de la phase aqueuse résiduelle. L'échantillon est ensuite filtré (filtres hydrophobes Puradisc<sup>TM</sup> 25TF  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ , membrane PTFE, de Whatman) avant analyse. Cette technique a été appliquée pour les essais colonne, pour le contenu des colonnes et des cônes.



Figure 22 – Dispositif de l'extraction par chauffage à reflux (36°C) pour les tests en batch : bloc Radleystech chauffant avec agitation équipé d'un réfrigérant

- Extraction automatisée à l'aide d'un extracteur Dionex ASE 350. Cet appareil permet une extraction à haute température (130 °C) sous pression (100 bar) avec un faible volume de solvant (DCM - 40 mL). Environ 2 g de sulfate de sodium (pour capter les éventuelles traces d'eau) et 1g de cuivre activé (pour piéger le soufre éventuellement présent, de sorte qu'il ne perturbe pas le signal obtenu par analyse GC-MS), sont placés dans la cellule d'extraction entre deux filtres GF/F. Le tout est préalablement rincé par un mélange DCM/Méthanol (50/50 volume) pendant une durée statique de 2 min, avant ajout de l'échantillon (2-5 g de matrice solide, i.e. sable, terre, billes de verre ou même des filtres) qui est alors extrait par deux cycles d'une durée statique de 5 min.

Les extraits organiques sont ensuite concentrés (jusqu'à environ 15 mL) sous flux de N<sub>2</sub> puis le volume est ajusté à 20 mL (fiolle jaugée) avec du DCM et l'échantillon est conservé à l'obscurité et au frais (4 °C).

La teneur en MOE est ensuite mesurée en évaporant à sec 3 mL de cet extrait placé dans un flacon pré-pesé. Le flacon contenant l'extrait sec est ensuite pesé et la masse de résidu est obtenue par différence.

L'impact du séchage à sec sur la perte de masse a été testé sur le DNAPL. En effet, ce séchage, même avec une évaporation lente sous hotte pour limiter la perte des légers, entraîne une perte de masse non négligeable du DNAPL et du DNAPL brut (21,7 %<sub>m</sub> perdus, avec uniquement le DNAPL dilué dans du DCM ramené à sec). Ce n'est pas le cas pour le DNAPL<sub>ev</sub> dont les composés volatils ont été retirés (perte de 1,7 %<sub>m</sub> dans les mêmes conditions).

### **3.1.4. Qualification et quantification de la signature organique par Chromatographie en phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse (GC-MS)**

La MOE comme les DNAPLs sont ensuite analysés par GC-MS à l'aide d'un instrument Agilent Technology GC 6890N/MS 5973. Cette technique est basée sur la séparation des molécules en fonction de leur volatilité et de leur affinité avec la phase stationnaire. Une fois

séparés, les composés sont détectés par le spectromètre de masse qui permet de les identifier et quantifier les CAP.

#### **3.1.4.1. Chromatographie**

L'hélium est utilisé comme gaz vecteur (gaz inerte) à 1,6 mL/min, débit constant. Un microlitre de l'échantillon est vaporisé dans la chambre d'injection (300 °C, mode *splitless*) et transporté dans une colonne DB-5MS (60 m × 0,25 mm diamètre interne × 0,25 µm épaisseur de film, Agilent Tech.). Le four dans lequel la colonne est placée est programmé selon le programme de température suivant : 70 °C pendant 2 min, puis augmentation de 70 à 130 °C à 15 °C/min, puis de 130 à 315 °C à 4°C/min et enfin tenu à 315 °C pendant 30 min. Ces phases de chauffage permettent de désorber graduellement les composés selon leur volatilité et affinité avec la phase stationnaire pour les détecter en sortie de colonne selon différents temps de rétention. Un chromatogramme comprend ainsi les pics correspondant à chaque composé élué, avec une intensité proportionnelle à la concentration de ce composé dans le mélange analysé. Une calibration de l'appareil avec des solutions standards permet de quantifier les molécules d'intérêt (cf. § 3.2.4.3.).

#### **3.1.4.2. Spectrométrie de Masse**

La sortie de la colonne est connectée à un spectromètre de masse Agilent 5973 inert Mass Selective Detector par une ligne de transfert chauffée à 320 °C (pour maintenir les molécules à l'état gazeux). Une fois arrivés dans la chambre d'ionisation les composés sont bombardés par un faisceau d'électrons (70 eV) et sont ionisés. Les radicaux et ions formés, instables et toujours soumis au faisceau d'électrons se fragmentent selon un schéma caractéristique, propre à chaque molécule. Les ions sont ensuite focalisés et dirigés vers l'analyseur du spectromètre de masse : un quadripôle. Les quatre pôles qui le constituent alignent les ions selon un trajet parallèle aux pôles, puis induisent une oscillation perpendiculaire à ce trajet. Selon le rapport masse sur charge ( $m/z$ ) de l'ion, une fréquence d'oscillation lui permettra de parcourir la longueur du quadripôle pour atteindre le détecteur. Les fréquences d'oscillation sont ainsi balayées jusqu'à ce que chaque fragment ait été analysé. Un spectre de masse est ainsi tracé avec les couples ( $m/z$ ) et intensités pour chaque fragment. Ce spectre est propre à chaque molécule, sa comparaison aux bases de données permet donc l'identification.

Deux méthodes d'acquisitions sont employées :

(i) l'analyse en mode Single Ion Monitoring (SIM), permettant de sélectionner des ( $m/z$ ) connus comme étant les fragments représentatifs des molécules à quantifier, et abaisser ainsi le bruit de fond dû au mélange complexe de molécules. La liste des ( $m/z$ ) pour chaque composé est présentée dans le Tableau 4.

(ii) l'analyse en mode Scan (balayage) pour obtenir la distribution moléculaire de l'échantillon. Toutes les valeurs de ( $m/z$ ) sont alors balayées entre 50 et 500 uma donnant le signal complet de l'échantillon.

#### **3.1.4.3. Méthodes de quantification des CAP**

Une méthode de dosage par étalonnage interne permet de quantifier les CAP d'intérêts. Le principe est de pondérer la réponse (aire du pic) de chaque composé par celle d'une molécule de référence (étalon interne : EI), ajoutée aux étalons et aux extraits à une concentration constante. Cette molécule a des propriétés structurales similaires aux composés à doser. Cela

permet de s'affranchir des variations de mesures dues aux imprécisions de volumes injectés et aux effets de matrice.

Table 4 - Analyse par Single Ion Monitoring (SIM), couple (m/z) pour chaque CAP ciblé

HAP (m/z)		CAP oxygénés (m/z)		CAP Soufrés (m/z)	
Naphthalene D8	136	Dibenzofuran	168	Benzothiophene	134
Naphthalene	128	4-methyldibenzofuran	181	2-methylbenzo[b]thiophene	147
Acenaphthylene	152	9H-fluorenone D8	188	Dibenzothiophene	184
Acenaphthene D10	164	9H-fluorenone	180	4-methyldibenzothiophene	182
Acenaphthene	153	Perinaphtenone	152		
Fluorene	166	Anthraquinone	208		
Phenanthrene D10	188	Cyclopenta[def]phenanthrone	204		
Phenanthrene	178	Methylanthracene-9,10-dione	165		
Anthracene	178	Benz[a]fluorenone	230		
Fluoranthene	202	Benzanthrone	230		
Pyrene D10	212	Benzoanthracenedione	258		
Pyrene	202	Naphtacene-5,12-dione	258		
Benz[a]anthracene	228	Benzo[cd]pyrenone	254		
Chrysene D12	240				
Chrysene	228	CAP Azotés (m/z)			
Benzo[b]fluoranthene	252	Quinoline D7	136		
Benzo[k]fluoranthene	252	Quinoline	129		
Benz[a]pyrene	252	Benzo[h]quinoline	179		
Perylene D12	264	Acridine	179		
Perylene	252	Carbazole	167		
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276	Benzo[a]carbazole	217		
Dibenz[a,h]anthracene	278	Benzo[c]acridine	229		
Benzo[ghi]perylene	276	Nitropyrene	201		

Ainsi, une même concentration d'un mélange de standards deutérés (naphthalène D8, acénaphthène D10, phénanthrène D10, pyrène D10, chrysène D12, pérylène D12, Quinoline D7, 9H-fluorénone D8) est ajouté à chaque échantillon. Chacun de ces standards internes sont attribués à un ou plusieurs composés, l'acénaphthène D10 par exemple sert à pondérer l'acénaphthylène, l'acénaphthène et le fluorène.

Des solutions de calibration contenant les 40 molécules cibles (Tableau 4) à des concentrations variables permettent de mesurer les ratios d'aires afin d'établir une droite de calibration (équation 34)

$$\frac{\text{Aire}_{\text{CAP}}}{\text{Aire}_{\text{EI}}} = f\left(\frac{[\text{CAP}]}{[\text{EI}]}\right) \quad \text{Équation 33}$$

Avec :

- Aire<sub>CAP</sub> : aire du pic attribué à une molécule CAP donnée
- Aire<sub>EI</sub> : aire du pic de l'Etalon Interne attribué à la molécule CAP
- [CAP] et [EI] les concentrations (mol/L ou g/L) des composés en question.

Selon le mode d'acquisition choisi, les courbes de calibrations ne sont pas identiques :

(i) pour la méthode SIM, deux courbes de calibration sont tracées, l'une pour les basses concentrations (0 – 0,024 – 0,048 – 0,06 – 0,12 – 0,18 – 0,3 et 0,6 µg/mL) et l'autre pour les hautes concentrations (0,18 – 0,3 – 0,6 – 1,2 - 3 - 6 – 9,6 µg/mL), Les courbes obtenues sont quadratiques ou linéaires selon les composés, avec un coefficient de détermination R<sup>2</sup> supérieur à 0,99. La limite de quantification est de 0,06 µg/mL.

(ii) une unique courbe de calibration est tracée en mode scan (0 – 0,3 – 0,6 – 1,2 - 3 - 6 – 9,6 µg/mL). La limite basse de quantification est 0,3 µg/mL.

Cette méthode permet de quantifier les composés ciblés dans les échantillons les plus concentrés mais aussi d'identifier les composés non ciblés (comparaison des spectres avec une bibliothèque) et d'obtenir ainsi une distribution moléculaire.

Cette technique permet de quantifier 40 composés : les 16 HAP US EPA et le pérylène, ainsi que 12 CAP-O, 7 CAP-N et 4 CAP-S connus pour être fréquemment rencontrés dans des sols contaminés par des HAP (Arp et al., 2014; Lundstedt et al., 2007b; Schlanges et al., 2008). Les 12 CAP-O étudiés peuvent être scindés en deux familles : (i) 2 CAP-O furanes structurellement proches des HAP (oxygène dans le cycle aromatique), dont le dibenzofurane fait partie des composés les plus abondants du DNAPL étudié, et (ii) 10 CAP-O cétones, produites lors de mécanismes d'oxydation des HAPs et sélectionnées lors d'une précédente thèse (Boulangé, 2017) pour leur toxicité avérée (Lundstedt et al., 2007b; Pedersen et al., 2004).

Une ou des solutions de référence (le point à 3 µg/mL de la gamme d'étalonnage pour la gamme en mode scan et la gamme haute en mode SIM et/ou le point à 0,06 µg/mL pour la gamme basse en mode SIM) sont mesurées toutes les 7-10 analyses pour valider la mesure, des déviations inférieures à 20% sont tolérées.

Les échantillons sont dilués par du DCM si besoin, de sorte d'injecter des concentrations systématiquement inférieures à 1 g/L en composés organiques (pour limiter la saturation du signal des CAP les plus concentrés et l'encrassement de la machine). Les concentrations (MOE) ont le plus souvent été plafonnées à 0,2-0,5 g/L.

#### **3.1.4.4. Analyse de l'extrait sec de la MOE par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Cette technique est basée sur l'absorbance / la transmission par l'échantillon de longueurs d'onde situées dans le domaine de l'Infra-Rouge (IR). Les données sont ensuite traitées par ordinateur selon la transformée de Fourier pour obtenir le spectre IR indiquant les longueurs d'onde d'absorption, ce qui renseigne sur les structures moléculaires de l'échantillon. Le taux de lumière absorbée/transmise à une longueur d'onde précise permet de caractériser le type de liaisons (C-H, C-C, C-O...) et son environnement proche au sein de la molécule présente dans l'échantillon.

L'enregistrement a été effectué sur le résidu sec de la MOE, mesure par transmission avec l'instrument Bruker IFS 55. Le spectrophotomètre (résolution 2 cm<sup>-1</sup>, échantillon mesuré par 64 balayages - environ 1 min) est couplé à un détecteur MCT à bande étroite de 250 mm refroidi à 77 K. Une petite goutte du résidu a été placée sur une fenêtre en diamant (2 mm de large, 1 mm d'épaisseur). Un objectif de lumière visible × 10 donne une image agrandie de l'échantillon et permet de sélectionner la zone à analyser. Un restricteur est alors placé pour limiter la largeur de faisceau à 60 µm. Une mesure de l'arrière-plan est d'abord effectuée sur une partie vide de la fenêtre en diamant (blanc) puis l'échantillon est mesuré.

Les identifications des principales bandes infrarouges ont été déterminées par référence à des bases de données et travaux antérieurs (Bellamy, 1980; Landais and Rochdi, 1990).

## 3.2. Analyses des lixiviats et des gaz

### 3.2.1. Mesures des paramètres physico-chimiques

Lors des essais en batch, la mesure de la conductivité et du pH sont faites dans le ballon, avant ajout de bentonite (pour les mesures en fin de réaction) ou avant ajout d'oxydant (pour les mesures en cours de réaction, lorsque nécessaire), à l'aide d'un conductimètre CDM-210 et d'un pH-mètre Hanna Instrument HI 255 avec une électrode HI 1131. Ces électrodes sont régulièrement calibrées à l'aide de solutions étalons (pH 4,00, 7,00 et 10,00 - Merck) et d'une solution standard à 1 413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Mettler Toledo).

La mesure du pH a également permis de déterminer la capacité de neutralisation acido-basique (CNAB) de la terre de l'ancienne cokerie (S-COK), selon le protocole décrit dans le paragraphe 3.3.1.

Lors des tests en colonne, le pH, la conductivité et le potentiel rédox des lixiviats collectés sont mesurés à l'aide d'un appareil de terrain : un Multi 3420 Digital meter de WTW avec les sondes associées. Ces sondes ont été testées et/ou calibrées en début de chaque série de mesures avec les solutions étalons (pH 4,00 – 7,00 – 10,00, conductivité 1430  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , EH 220 mV). Les mesures sont effectuées sur des échantillons à température ambiante.

Les mesures redox effectuées par cet appareil indiquent un différentiel par rapport au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (électrode normale à hydrogène) et sont ensuite recalculées selon l'équation 35.

$$\text{EH} = \text{Eh}_{\text{lu échantillon}} + 224,6 - 0,71418.T + \text{Eh}_{\text{étalon}(T)} - \text{Eh}_{\text{standard}(T)} \quad \text{Équation 34}$$

Avec :

EH : potentiel redox (mV)

$\text{Eh}_{\text{lu échantillon}}$  : le potentiel redox mesuré par la sonde au contact de l'échantillon (mV)

T : la température de la solution lors de la mesure ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\text{Eh}_{\text{étalon}(T)}$  : le potentiel redox mesuré dans la solution étalon à la température de mesure (mV)

$\text{Eh}_{\text{standard}(T)}$  : le potentiel théorique de la solution étalon à la température de mesure (mV)

### 3.2.2. Analyse du Carbone Organique et Inorganique Total/Dissous (COT-CIT-COD) : colonne

Les mesures de carbone organique total et dissous (COT et COD) ainsi que du carbone inorganique total (CIT) sont les seules analyses déployées permettant la quantification des composés en phase aqueuse.

Le Carbone Organique Total (COT) et le Carbone Inorganique Total (CIT) sont mesurés dans les lixiviats non filtrés (échantillon agité pendant la mesure, barreau aimanté). La mesure du carbone organique dissous (COD) est effectuée sur un échantillon filtré par filtre seringue Minisart NML hydrophile Syringe Filter 0.45 $\mu\text{m}$ . Les analyses sont faites à l'aide d'un O.I. Analytical Total Organic Carbon Analyzer 1010 – Physitek, préalablement calibré (gamme de calibration de 0,5 mg/L à 20 mg/L). Le principe est d'abord de libérer le  $\text{CO}_2$  inorganique par acidification de la solution à l'aide d'acide orthophosphorique puis d'oxyder la matière

organique de l'échantillon à l'aide d'un mélange de peroxydisulfate de sodium et métaperiodate de sodium. Le CO<sub>2</sub> libéré est ensuite analysé par Infra-Rouge.

Des blancs (eau DI) et contrôles (solution de concentration en COT/CIT connue) sont systématiquement mesurés à intervalles réguliers pour détecter une éventuelle déviation ou contamination de l'appareil.

La présence d'un signal parasite (COT/CIT) induit par les solutions d'oxydants utilisées lors des traitements est également vérifiée à l'aide de solutions témoins. Les solutions de permanganate par exemple n'induisent aucun signal organique (< 0,1 mg/L), mais génèrent en revanche un enrichissement en carbone inorganique proportionnel à la concentration en oxydant (droite de calibration CIT induit =  $0,356 \times \text{Concentration en permanganate} + 0,11$ ).

Les solutions de ferrates à 0,5 et 1 g/L n'interfèrent pas le signal de COT (< 0,3 mg/L), mais induisent une légère déviation en CIT : 0,8 mg/L et 1,5 mg/L respectivement. En revanche, la mesure du CIT et du COT sont fortement impactées par les concentrations élevées en ferrates : CIT mesuré à 66 mg/L à 50 g/L de ferrates, 173 mg/L pour 170 g/L de ferrates (droite CIT =  $0,93 \times \text{Concentration en ferrate} + 7,2$ ), et le COT donne des résultats tout aussi élevés (selon la même droite, excepté pour la solution à 309 g/L dont le COT est de 199 mg/L). Les ferrates induisent un biais non négligeable à fortes concentrations, qu'il s'agisse de CIT comme de COT, les mesures seront donc à considérer avec précaution.

### **3.2.3. Mesure du CO<sub>2</sub> émis dans la phase gazeuse : batch**

Une tentative de mesure du CO<sub>2</sub> émis a été faite pour la première série de batch à l'aide de systèmes Oxitop de WTW. Le système consiste en une mesure (tous les pas de temps définis, par exemple une fois par heure) de la pression dans l'espace de tête des batches, une dépression étant induite par piégeage du CO<sub>2</sub> formé dans un bain de soude. Malheureusement, les Oxitops employés ne mesuraient pas la température au cours du temps, et la pièce où se sont déroulées les expériences n'était pas thermostatée. Les variations de température journalières ont ainsi induit un biais et il n'a pas été possible de recalculer la concentration en CO<sub>2</sub> émis.

Pour les seconde et troisième séries de batch, le CO<sub>2</sub> émis dans l'atmosphère de l'espace de tête du ballon a été mesuré par analyse IR à l'aide d'un automate d'analyse CO<sub>2</sub> BINOS 1004 de Rosemount. L'atmosphère du ballon (5mL) est prélevée à l'aide d'une seringue, avant ouverture du ballon et injectée dans l'analyseur.

### **3.2.4. Mesures par absorbance UV dans les eaux : batch et colonne**

L'absorbance UV permet de suivre, à l'aide de courbes de calibration, l'évolution de certains composés comme les oxydants : le permanganate absorbant à 525 nm (Crimi and Siegrist, 2004; Waldemer and Tratnyek, 2006) et le ferrate<sup>VI</sup> à 510 nm (Bielski and Thomas, 1987), mais également des familles de composés comme les structures aromatiques de type noyau benzénique présentant une forte absorbance à 254 nm (Crone, 2001; Touraud et al., 1998).

Ces mesures UV ont été mises à profit lors des essais batch pour déterminer la demande du sol en oxydant (décrite ci-après §3.4.1). Le permanganate est alors dosé à l'aide d'un spectrophotomètre UV Helios  $\gamma$  – Thermo Fisher Scientific.

Lors des essais sur colonne, la mesure de l'absorbance UV des lixiviats et des solutions oxydantes ont permis l'acquisition de plus amples jeux de données. Les mesures sont alors faites à l'aide d'un Cary 60 UV-vis (Agilent Technologies) dans des cuves en quartz de 1 cm (durée d'acquisition 1 seconde à la longueur d'onde d'intérêt). Une nouvelle courbe de calibration a été tracée pour le permanganate et l'absorbance des échantillons (lixiviats) a été

mesurée au plus vite après élution, avec une dilution préalable si nécessaire. La présence du permanganate a généré un biais d'absorbance à 254 nm ( $\text{Absorbance } 254 / \text{Absorbance } 525 = 0,289 \pm 0,009$ ), limitant la mesure de l'absorbance à 254 nm aux échantillons faiblement concentrés en oxydant.

Quelques tests de stabilité des ferrates sont également effectués grâce aux mesures d'absorbance (510 nm) mais ceux-ci se limitent aux solutions faiblement concentrées en ferrates à cause de solutés ou nanoparticules ferriques induisant une perturbation à fortes concentrations (>50 g/L), biais impactant également les mesures aux longueurs d'ondes plus faibles (254 nm).

### 3.2.5. Mesure par Spectroscopie de Fluorescence en 3 Dimensions (SF3D)

La technique de mesure de la fluorescence SF3D est principalement utilisée pour obtenir des informations sur les composés organiques dissous présents dans une eau naturelle (matières organiques naturelles, substances humiques et biologiques, microbiennes...) (Birdwell and Engel, 2010; Coble, 1996; Cory and McKnight, 2005; He et al., 2010; Parlanti et al., 2000), et dans des eaux impactées par des polluants anthropiques (Ferretto et al., 2014; H. W. Gu et al., 2018; Hanser et al., 2015; Tedetti et al., 2010; Yu et al., 2013). Elle s'est également révélée efficace pour suivre l'oxydation des composés dissous par l'oxygène de l'air (Hanser et al., 2015). Son déploiement dans le suivi de l'évolution de la signature aromatique des lixiviats au cours des oxydations peut donc s'avérer intéressant.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un Spectrophotometer F-2500 – Hitachi, dans une cuve en quartz de 4 mL (1 cm de côté) dont deux faces jointives sont miroitées (Hellma). L'excitation de la solution est faite à l'aide d'une lampe xénon à 400 V capable d'émettre une lumière polychromatique et de balayer les longueurs d'ondes de 220 à 800 nm. Les matrices d'excitation-émission (EEM) ont été collectées pour une plage d'excitation ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) de 220 nm à 500 nm avec un pas de 10 nm, et l'acquisition des longueurs d'ondes réémises s'échelonne de ( $\lambda_{\text{em}}$ ) 230 nm à 550 nm avec un pas de 1 nm. Les fentes d'excitation et émission ont été réglées à 2,5 nm, et la vitesse de balayage à 1 500 nm/min.

Les matrices EEM ainsi récupérées ont ensuite été traitées par le logiciel Progmeef (2019), adapté à MATLAB, pour corriger les signaux de Rayleigh et Raman. De plus, l'application d'une correction de filtre interne permet d'éliminer les variations dues aux effets d'écran, et les intensités sont normalisées à l'unité.

Contrôles et Standards : quelques échantillons de blancs (eaux) et des témoins (solution de chaque oxydant) sont mesurés et attestent que le permanganate et les ferrates ne génèrent pas de réponse en termes d'excitation-émission. En revanche, en concentration trop importante, la coloration due au permanganate et les éléments ferriques solubles et/ou nanoparticules induits par les ferrates peuvent générer une extinction du signal. Les échantillons sont dilués en conséquence avant analyse.

De plus, des solutions standards contenant un mélange de CAP en phase aqueuse sont préparées pour visualiser les EEM des polluants d'intérêt. Deux solutions sont ainsi préparées :

- une solution contenant les 16 HAP US EPA et le carbazole, chaque composé étant présent à une concentration de 50,5 ng/L dans l'eau lors de l'analyse.
- un mélange de CAP polaires (cyclopenta(*def*)phénanthrone, benzo(*a*)fluorénone, benzo(*cd*)pyrénone, 2-méthylanthraquinone, quinoline, 5,12-naphtacènequinone, nitropyrrène, pérylène, benzo[*h*]quinoline, périnaphténone, anthraquinone, dibenzofurane, 1,9-benz-10-anthrone, acridine, benz[*a*]anthracène-7,12-dione, et la 9H-fluorénone), les concentrations de chaque composé étant comprises entre 24,8 et 28,1 ng/L (dans l'eau) lors de l'analyse.

### 3.2.6. Mesure des ions traceurs en solution : colonne

Lors des expériences en colonnes, la mesure du traçage de l'écoulement (courbes de percées) a nécessité le dosage des ions bromures en solution. Ces analyses ont été effectuées par le BRGM sur les lixiviats après filtration à 0,45 µm (filtres seringues Minisart NML hydrophile de Sartorius) par chromatographie ionique à l'aide d'un Thermo Dionex – ICS3000 selon la méthode décrite par la norme NF EN ISO 10304-1 (07/2009).

## 3.3. Caractérisation des solides

### 3.3.1. Mesures effectuées sur la terre du site de l'ancienne cokerie (S-COK) avant les essais batch et colonne

Un certain nombre d'analyses ont été effectuées pour caractériser la terre du site (S-COK).

Quelques analyses standards de **caractérisation des sols** ont été réalisées par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA à Arras : distribution de la taille des particules, pH eau, quantité de carbonates, d'éléments minéraux (Cr, Cu, Ni, Zn, Co, Pb, Cd, Tl, Mo, As, Hg, N, S) et de carbone organique, selon les protocoles normés en vigueur.

Un **comptage pétrographique** a également été effectué (Weatherford Laboratories) sur la terre préalablement "lavée" (par extraction) et broyée.

La **capacité de neutralisation acido-basique** (CNAB) de la terre de l'ancienne cokerie a été mesurée suivant le protocole décrit par la norme XP CEN/TS 15364 sur la terre polluée séchée par lyophilisation et concassée à 1 mm. Huit essais ont été menés sur 15 g de cette terre (non lavée, suite aux résultats d'un pré-test CNAB n'indiquant pas de différence entre une matrice extraite au solvant et la matrice polluée). Deux adaptations ont été faites par rapport à la norme : l'acide/base a été ajouté en une fois et l'agitation a été effectuée magnétiquement (600 tr/min). La mesure du pH est prise dans chaque batch à temps "0" et après 44 h et 48 h d'agitation. Treize batches témoins ont été réalisés dans les mêmes conditions (volume d'eau et temps de stabilisation identiques) mais sans terre pour comparer l'évolution du pH de l'eau en l'absence de composés stabilisants.

La **demande du sol en oxydant** (permanganate) a été mesurée sur 15 g de l'échantillon préparé (lavé, broyé, tamisé à 500 µm), mis en contact avec 30 mL d'une solution de KMnO<sub>4</sub> à 20 g/L pendant 48 h, selon la méthode standardisée D-7262-10 fournie par ASTM International. La solution a ensuite été filtrée (PTFE 0,22 µm - Sartorius Biolab) et le permanganate restant dosé à l'aide d'un spectrophotomètre UV Helios γ – Thermo Scientific.

### 3.3.2. Mesures des matrices avant et après oxydation

La **composition minéralogique** des phases cristallines des trois matrices (terre lavée, sable de Fontainebleau et Bentonite de Géorgie) ainsi que leur évolution suite aux oxydations batch ont été déterminées par diffraction aux rayons X (**DRX**) à l'aide d'un diffractomètre D8 Bruker (tube à RX générant des radiations Co-Kα1  $\lambda=1,7902 \text{ \AA}$ ). Les mesures sont faites sur des poudres sèches (et extraites lorsqu'il s'agit du milieu après traitement) à température et pression ambiantes (réglage à 2θ (3, 64°), pas de mesure 0,035 et un temps d'acquisition de 3 s). L'identification de chaque composé du diffractogramme a été faite par comparaison à des tables de références.

L'élément Fer a été quantifié par **Spectrométrie d'émission optique à plasma induit ICP OES** dans la terre, le ferrate (2) initial pur et dans le résidu solide (sable et terre) obtenus après lyophilisation et extraction au solvant de l'échantillon après 7 jours d'oxydation. Ces analyses ont été menées avec un ICP Optique Varian 720 ES par le Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux LIEC-CNRS.

Une mesure par spectroscopie de transmission **Mössbauer** (TMS) a été réalisée par Mr Mustapha Abdelmoula du laboratoire LCPME sur quelques échantillons ciblés. Cette technique permet d'identifier et quantifier les différentes phases de fer présentes dans l'échantillon. Quatre résidus et solides ont donc été sélectionnés : le ferrate (2) brut, un échantillon de sable d'un batch traité par le ferrate (2) pendant 7 jours (lyophilisé et extrait), un échantillon de terre S-COK issu d'un batch traité par le ferrate (2) pendant 7 jours, et un échantillon de terre S-COK non oxydé (extrait, tamisé et broyé). Les solides ont été préparés sous atmosphère de N<sub>2</sub> dans une boîte à gants anoxique (Jacomex) et rapidement transférés sous atmosphère inerte (Helium) au cryostat à tête froide fabriqué par Advanced Research Systems (équipé d'un support d'isolation vibratoire développé au laboratoire LCPME France). Les spectres Mössbauer ont été collectés en mode transmission avec un spectromètre à accélération constante et un analyseur multicanal 512. La source de 50 mCi d'une matrice de <sup>57</sup>Co dans du rhodium, maintenue à température ambiante, a été montée à l'extrémité du transducteur de vitesse Mössbauer. Les données ont été calibrées avec une feuille de fer  $\alpha$  de 25  $\mu$ m d'épaisseur à température ambiante. Les mesures ont été effectuées à 300 K, 77 K ou 14-15 K et les spectres ont été analysés avec le modèle de lignes de Lorentzian ou le modèle d'analyse de Voigt (lorsqu'une phase faiblement cristallisée a été détectée).

Quelques essais d'analyse **tomographique par absorption de rayons X** ont été effectués en vue et au cours des expériences en colonne sur des carottages du milieu poreux pour tenter de visualiser l'évolution du milieu (notamment du dépôt organique sur les parois des grains de terre ou des billes de verre après oxydation). Cependant ces essais ne se sont pas montrés concluants, ils n'ont donc pas été présentés dans ce manuscrit. Le détail de la méthode et les résultats obtenus sont néanmoins disponibles en Annexe 2.

## 4. Caractérisations des ferrates (1) et (2)

Deux ferrates issus de procédés de fabrication différents ont été comparés lors de ces travaux. Leur composition et formes sont distinctes, le ferrate (1) étant un sulfatoferrate sous forme de pellets, et le ferrate (2) un ferrate (issu d'un procédé de pyrolyse) sous forme de poudre fine.

Cette partie présente les analyses effectuées dans le cadre de cette thèse, mais également quelques autres données transmises par les fournisseurs.

### 4.1. Ferrate (1), synthèse des données sur cet oxydant

La synthèse du ferrate (1) a été établie et étudiée dans le détail dans le cadre des travaux de Peings (2014). La composition des granules de sulfato-ferrate y est présentée, ainsi que les résultats de tests de stabilité en solution.

Le ferrate (1) contient donc le sel mixte de  $K_2(Fe_{0,5}S_{0,5})O_4$  et les espèces  $K_2FeO_4$ ,  $K_2SO_4$  (25-35 %<sub>m</sub>),  $Fe(OH)_3$  (0,5-1,5 %<sub>m</sub>),  $CaCl_2$  (11-18 %<sub>m</sub>),  $CaSO_4$ ,  $Ca(OH)_2$  et  $KOH$  (20-30 %<sub>m</sub>),  $CaCO_3$  et  $K_2CO_3$  (7-11 %<sub>m</sub>) et  $KCl$  et  $NaCl$  (0,5-1 %<sub>m</sub>).

La mesure Mössbauer effectuée dans l'étude de Peings (2014) indique la présence de  $Fe^{VI}$ , mais également de  $Fe^{III}$  que l'auteur suppose néoformé en grande partie au cours de la mesure par désactivation des ferrates au contact de l'air. Leur mesure confirme également la présence de  $K_2SO_4$  au sein du solide.

La stabilité des sulfatoferrates a été confrontée à la stabilité de ferrate pur dans l'eau pour une concentration de  $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol/L à différents pH. Les résultats obtenus indiquent une plage de stabilité maximale pour des pH compris entre 9 et 10 et un temps de demi-vie légèrement plus important pour les sulfatoferrates : 225 min contre 143 min pour le ferrate pur à pH 9. Sur le reste de la gamme de pH étudiée (8-12), les sels apportés par la poudre de sulfatoferrates n'induisent que peu d'effet stabilisant (Peings, 2014).

De plus, cette étude s'intéresse également à la stabilité de ce produit en fonction de la température, et indique que la constante de dégradation des  $Fe^{VI}$  augmente avec la température ( $k = 2,8 \cdot 10^{-4} s^{-1}$  à 10 °C contre  $6,5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$  à 20 °C ou encore  $15,3 \cdot 10^{-4} s^{-1}$  à 40 °C).

## 4.2. Ferrate (2) : caractérisations

### 4.2.1. Identification du fer présent dans le ferrate (2) par Mössbauer

Le signal des différentes phases du fer dans la poudre de ferrate (2) est observé par spectroscopie Mössbauer (Tableau 5, Figure 23). L'échantillon a été préparé dans une boîte à gants sous flux d'azote et analysé avec un système d'inertage à l'hélium pour éviter toute évolution des ferrates au cours de l'analyse. Et de fait, le doublet  $Fe^{3+}$  intense mesuré lors des analyses de Peings (2014) n'est pas retrouvé, signe que la technique d'inertage a fonctionné, et que peu de  $Fe^{III}$  est présent dans le ferrate (2) brut.

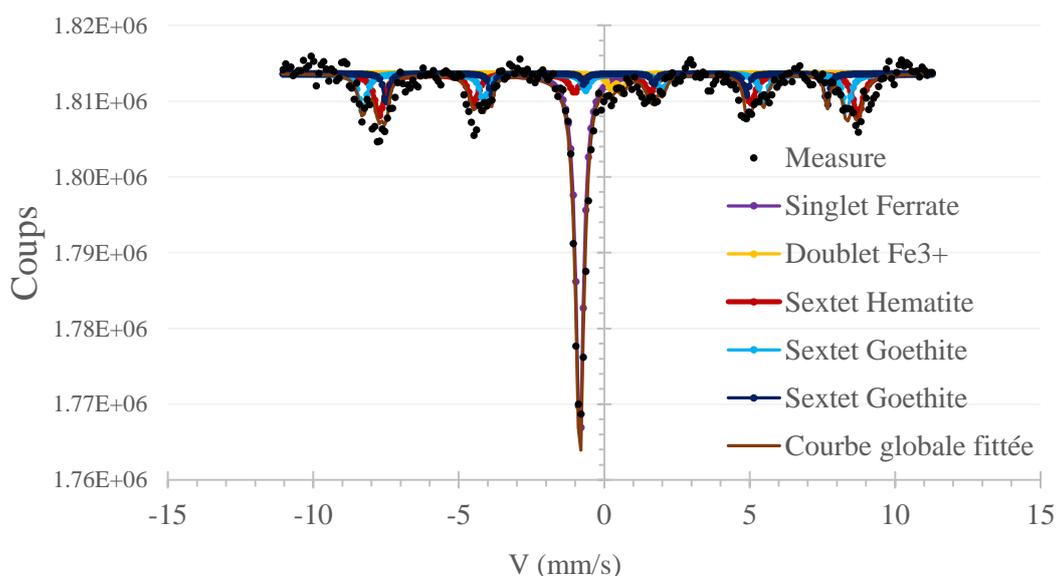


Figure 23 - Mesures par transmission Mössbauer de l'échantillon de ferrate (2) brut

Table 5 - Identification Mössbauer (à une température de 15 K) des formes de fer présentes dans le ferrate (2) brut, (CS Center Shift,  $\Delta$  quadrupole splitting, H hyperfine field).

FERRATE (2) (15 K)	CS (mm/s)	$\Delta$	H (kOe)	Abondance relative (%m)	attribution
		(mm/s) or $\varepsilon$ (mm/s)			
Fe <sup>6+</sup> Singulet	-0.84	0		42	Ferrate Fe <sup>VI</sup>
Fe <sup>3+</sup> Doublet	0.48	0.4		3	Résidu
Fe <sup>3+</sup> Sextet	0.38	0.11	510	27	Hématite Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe <sup>3+</sup> Sextet	0.34	-0.33	516	19	Goethite FeOOH
	0.3	-0.2	470	9	Nano ou goethite mal cristallisée

L'analyse Mössbauer révèle principalement 3 configurations de fer : le Fe<sup>VI</sup> (42% du fer total mesuré), du fer sous forme d'hématite (27%, abondance relative) et du fer sous forme de goethite (28%).

L'analyse ICP-OES indique que l'échantillon de ferrate contient 200 g<sub>fer</sub>/kg. Par conversion en mol/kg, la teneur en ferrates ( $M_{K_2FeO_4} = 198$  g/mol) s'élève à 297,8 g/kg soit **29,8%<sub>m</sub> de ferrates**, et non 38,9%<sub>m</sub> comme annoncé par le fournisseur. Cette différence vient probablement d'une désactivation du ferrate lors du transport au contact de l'air. Cette hypothèse est appuyée par l'absence de formes de Fe<sup>V</sup>, que la compagnie Nano Iron mesurait (Mössbauer) dans leur produit avant envoi. Cependant le faible taux de Fe<sup>III</sup> ne semble pas confirmer la décomposition du ferrate.

Le mesure Mössbauer a été effectuée après toutes les oxydations en batch, ce qui signifie que **la dose de ferrate (2) employée pendant les essais Batch n'est en vérité que de 0,77 DSO**, et non 1 DSO comme initialement souhaité.

#### 4.2.2. Analyse DRX d'un échantillon frais de ferrate (2) et après désactivation au contact de l'air

Une analyse DRX a été conduite sur le ferrate (2) frais et un échantillon laissé à l'air libre deux semaines pour évaluer les conséquences de la dégradation au contact de l'humidité de l'air et du CO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus montrent :

- Dans le ferrate (2) frais, la présence de K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> cristallisé (mais en phase non majoritaire) ainsi que du carbonate de potassium hydraté (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.1,5H<sub>2</sub>O) comme phase principale, et quelques traces de K<sub>2</sub>O, KOH et goethite néoformée.
- Dans le ferrate (2) au contact de l'air deux semaines, la phase majoritaire, et la seule cristallisée est du KHCO<sub>3</sub> (calcinite), probablement issue de l'altération par le CO<sub>2</sub>. Aucune autre phase cristallisée n'est détectée. Il semble que le reste du fer soit présent en phases amorphes (Fe(OH)<sub>3</sub> par exemple, la poudre ayant une couleur rouille prononcée).

#### 4.2.3. Mesure de la stabilité du ferrate (2) au contact de l'eau

Dans le cadre des expériences en colonne quelques essais de stabilité des ferrates (2) ont été effectués pour tenter d'adapter le protocole à la nécessité d'une injection continue. L'absorbance à 510 nm a été mesurée sur des échantillons de ferrates dilués dans de l'eau DI et

dans de l'eau mélangée à du MgSO<sub>4</sub> (1 500 µS/cm soit 1,59 g/L de MgSO<sub>4</sub>), à température ambiante ou à froid (Tableau 6). Le pH de la solution n'a pas été ajusté, il est de 11,2 pour la solution de 1,0 g/L de ferrates, et mesuré à 10,4 pour la solution de ferrates à 0,5 g/L.

*Remarque : dans ce manuscrit, la concentration en ferrate exprimée en g/L correspond à la poudre de ferrate (1) ou ferrate (2) brut, et non à la concentration en K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> pur.*

Table 6 - Temps de demi-vie t<sub>1/2</sub> du Fe<sup>VI</sup> du ferrate (2) (poudre d'Envifer de pureté 25%) mesuré par la diminution de 50% de l'absorbance à 510 nm au cours du temps selon différentes conditions

Concentration Ferrate (2)		t <sub>1/2</sub> (min) : perte de 50% d'absorbance 510 nm		
Ferrates (g/L)	Fe <sup>VI</sup> (mol/L)	eau DI (20°C)	eau + MgSO <sub>4</sub> (20°C)	eau + MgSO <sub>4</sub> (8°C)
0,5	6,4.10 <sup>-4</sup>	40 min	250 min	263 min
1,0	12,7.10 <sup>-4</sup>	24 min	190 min	212 min

Une grande différence de stabilité est induite par la présence des ions Mg<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à une même température (Tableau 6), ils augmentent la longévité du Fe<sup>VI</sup> en solution. Une amélioration est également observée avec l'abaissement de la température. De meilleures stabilités auraient peut-être été obtenues en ajustant le pH des solutions entre 9-10 (Peings, 2014), mais les tests n'ont pas été réalisés dans le cadre de ce travail.

La mesure précise n'a pas été faite à fortes concentrations (50 g/L de ferrates ou plus), mais la solution à température ambiante (eau DI) vire rapidement au brun (dans les 15 premières minutes) sous l'effet de la formation de Fe(OH)<sub>3</sub>.

## 5. Caractérisations du DNAPL et de la terre S-COK : premiers résultats

De quoi est-il question ? La formulation est concise, mais résume justement l'entrée en matière : quelle est l'identité exacte de l'objet de cette étude, de quoi ce DNAPL est-il constitué et quelles sont les caractéristiques de la terre polluée ?

L'une des difficultés des traitements de sites et sols pollués est liée aux nombreux paramètres entrant en jeu dans les interactions physiques et chimiques des contaminants avec la terre et l'eau. Plus délicat encore, l'échelle de l'étude peut induire une variabilité de ces paramètres au sein des systèmes hétérogènes (voir la présentation du site en Annexe 1). D'un site à un autre, mais parfois également dans un même terrain, le sol ne présentera pas un comportement similaire, et la pollution historique aura évolué en fonction des conditions auxquelles elle a été soumise. L'efficacité du traitement dépend de sa sensibilité à ces paramètres et des réponses aux modifications des équilibres.

Connaître la composition de chaque acteur (polluant, terre/eau, oxydant) permet d'anticiper et de mieux appréhender leurs rôles lors des phases de traitement.

### 5.1. Caractérisation du DNAPL

Comme annoncé précédemment, de nombreuses techniques d'analyses complémentaires ont permis de caractériser la pollution de la façon la plus exhaustive possible.

### 5.1.1. Analyse élémentaire C,H,O,N,S

L'analyse élémentaire du DNAPL issu du piézomètre PZ8 (Tableau 7) et utilisée dans ce travail de thèse, montre des résultats cohérents avec ceux obtenus sur d'autres échantillons de DNAPL prélevés sur le même site (dans les piézomètres Pz1 et SOG9, à l'extrémité Est du site), et sur des goudrons issus de la zone non saturée du même site (C: 82.2 %<sub>m</sub>, H: 5.8 %<sub>m</sub> et O: 6.3 %<sub>m</sub> - Ranc et al., (2017)).

Table 7 - Analyses élémentaires CHONS du DNAPL du site de l'ancienne cokerie

Echantillon	C (% <sub>m</sub> )	H (% <sub>m</sub> )	N (% <sub>m</sub> )	S (% <sub>m</sub> )	O (% <sub>m</sub> )
Pz8 filtré (cette étude)	84,1	5,8	0,3	4,1	5,3
Pz1	80,6	4,9	0,2	non mesuré	4,2
SOG 9	80,0	4,0	0,1	non mesuré	2,6

La formule brute équivalente du DNAPL est donc :  $C_{53}H_{43,5}O_{2,5}N_{0,2}S$ , elle permet le calcul de la Dose Stœchiométrique en Oxydant (cf. Chapitre II), appliquée lors de nos traitements.

### 5.1.2. Analyse GC-MS : identification qualitative et quantitative

#### 5.1.2.1. Composition : analyse qualitative

L'analyse chromatographique du DNAPL indique une prédominance forte de 6 catégories de molécules (Figure 24) : le naphthalène et les C1, C2-naphthalènes, le biphenyle, l'acénaphène, le dibenzofurane, le fluorène et le phénanthrène. Après évaporation, 4 molécules sont encore majoritaires (acénaphène, dibenzofurane, fluorène, phénanthrène). Très peu de composés aromatiques de haut poids moléculaire (4 cycles et plus) sont détectés.

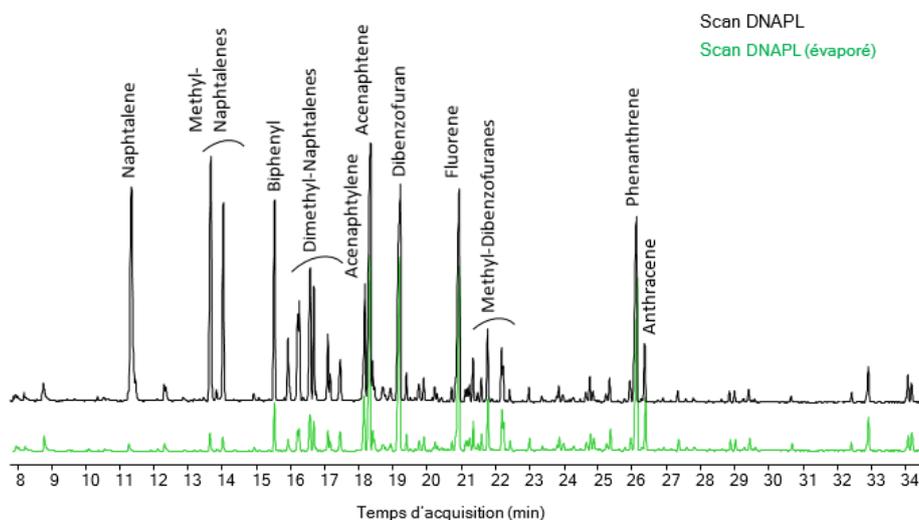


Figure 24 - Chromatogrammes obtenus par analyse GC-MS (méthode scan) du DNAPL et du DNAPL évaporé sous vide pour l'élimination des HAP les plus volatils

Une identification approfondie des composés présents sur le chromatogramme du DNAPL a été menée. Cette analyse a permis l'identification de 148 composés (cf. Annexe 3). Les proportions des aires des pics chromatographiques sont comparées et permettent d'établir une répartition des différentes catégories de composés (Figure 25).

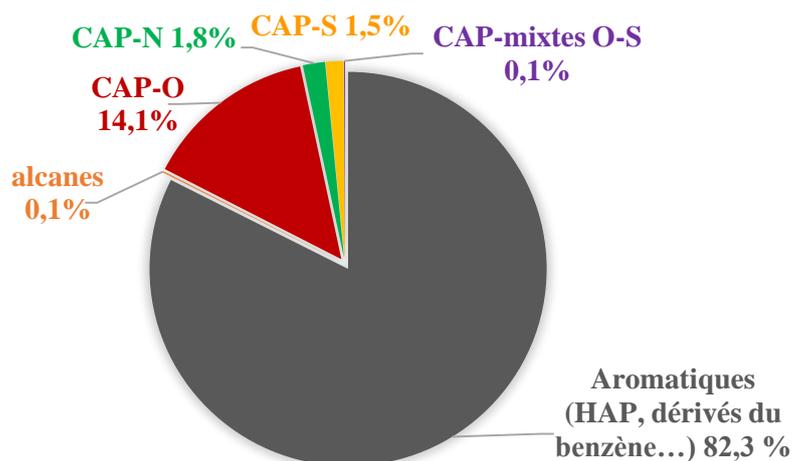


Figure 25 - Proportions de chaque famille de composés calculées sur la base des aires des pics chromatographiques (analyse du DNAPL par GC-MS) correspondant aux 148 molécules identifiées.

Ainsi, le DNAPL est principalement constitué d'hydrocarbures aromatiques de type HAP et dérivés du benzène (82,3%). La majorité des composés identifiés sont des molécules aromatiques de 1 à 3 noyaux (i.e. dérivés du benzène, indène, naphthalène, biphenyle, fluorène) portant des ramifications (méthyl, éthyl, phényl...).

Les composés polaires, oxygénés, azotés et sulfurés représentent au total 17,4 % du DNAPL, dont les composés CAP-O sont les plus abondants (14,1%) notamment les structures de type furanes, mais avec la présence également d'alcools, d'aldéhydes et d'acides. Les CAP-N sont peu présents (1,8%), avec principalement des dérivés de la quinoline, de même pour les CAP-S (1,5%) dont les structures principales proviennent du benzothiophène et dibenzothiophène (Annexe 3).

### 5.1.2.2. Forte volatilité, adaptation du protocole et du DNAPL

Lors des premiers tests en condition batch "blanc" à l'eau DI (DNAPL dopé sur sable, mis au contact de l'eau et d'un biocide, puis congelé, lyophilisé et extrait selon le protocole des batches), 80 %<sub>m</sub> de la matière organique extractible (MOE) est perdu. La principale cause des pertes observées est vraisemblablement liée à des phénomènes de volatilisation lors de la lyophilisation de l'échantillon. Des pertes par évaporations similaires ont été observées par d'autres auteurs lors de procédés d'assèchement (Beriro et al., 2014; Berset et al., 1999).

Le protocole a donc été repensé pour assurer des résultats quantitativement exploitables.

- "Stabiliser" le DNAPL en évaporant préalablement les composés les plus volatils sous vide, pour limiter d'éventuelles co-évaporations. La perte de masse du test témoin a alors chuté de 80%<sub>m</sub> à 42,6%<sub>m</sub>, et les deux DNAPL présentent une faible différence de composition, ces évaporations ont principalement éliminé le naphthalène et les méthyl-naphthalènes, ainsi que le biphenyle (Figure 24, Tableau 6).

- Limiter les pertes par volatilisation lors de la lyophilisation en augmentant la capacité d'adsorption du milieu. Les HAP sont hydrophobes et s'adsorbent sur la matière organique, mais aussi sur les argiles (Amellal et al., 2001). Augmenter la surface d'adsorption par ajout de bentonite juste avant la lyophilisation a permis d'abaisser les pertes à 10 %<sub>m</sub> sur les molécules quantifiées (CAP), valeur similaire à l'incertitude de mesure, et environ 20 %<sub>m</sub> de la masse totale de l'extrait (MOE).

Ces deux adaptations du protocole permettent maintenant une comparaison quantitative de l'efficacité des oxydants pour dégrader une matrice similaire à un DNAPL brut lors des tests en batch.

### 5.1.2.3. Quantifications des composés des DNAPL (filtré ou pré-éaporé)

Trois analyses quantitatives ont été faites, deux sur le DNAPL filtré (notés « 1 » et « 2 » correspondant à deux échantillonnages de goudron issus du « flacon mère »), et le DNAPL pré-éaporé (Tableau 8). Comparées à la masse de DNAPL dilué, les 40 molécules quantifiées représentent 34,9 %<sub>m</sub> des polluants présents dans le DNAPL brut n°1 et 24,3 %<sub>m</sub> dans le DNAPL brut n°2 contre seulement 16,2 %<sub>m</sub> dans le DNAPL pré-éaporé. Notons que les méthyl-naphtalènes et le biphenyle sont des molécules identifiées mais ne font pas partie des 40 composés quantifiés, donc ne sont pas incluses dans ce pourcentage, or elles représentent une part non négligeable du produit.

Les DNAPL 1 et 2 ne possèdent pas tout à fait les mêmes proportions de CAP, malgré une origine commune (même flacon mère de DNAPL filtré). Ceci montre que le DNAPL, dans sa masse, n'est pas parfaitement homogène (malgré une agitation préalable). L'échantillon de DNAPL 1 a été employé pour générer le DNAPL pré-éaporé, alors que le DNAPL 2 a été employé directement dans les tests d'oxydation de la 3<sup>ème</sup> série de batch.

Dans ce document, lorsque le terme DNAPL<sub>ev</sub> est employé, il se réfère au goudron obtenu après l'étape de pré-éaporation, et le terme DNAPL représente le DNAPL brut filtré.

Pour le DNAPL 2, parmi les 24,3%<sub>m</sub> identifiés et quantifiés, les 5 molécules majoritaires (sans le biphenyle, non quantifié) représentent à elles seules 87,5% de la masse. Les composés les plus lourds (au-delà du pyrène) ne sont mesurés qu'à hauteur de 0,3 %<sub>m</sub>, d'autres composés de haut poids moléculaire peuvent être présents mais leur signal est inférieur à la limite de détection. Les 17-HAP représentent ainsi dans chaque échantillon 95,9 mg/g<sub>DNAPL</sub>, 249 mg/g<sub>DNAPL</sub> et 178 mg/g<sub>DNAPL</sub> (concentration dans le DNAPL<sub>ev</sub> et les DNAPL 1 et 2, respectivement). Les 12 CAP-O sont présents à hauteur de 57 mg/g<sub>DNAPL</sub> dans le DNAPL pré-éaporé et le DNAPL 2 contre 80 mg/g<sub>DNAPL</sub> dans le DNAPL 1.

Ces résultats dévoilent plusieurs points intéressants :

- Tout d'abord, la complexité du mélange de composés issus du DNAPL : seuls 40 composés sont quantifiés par la méthode développée, alors que l'identification plus exhaustive du chromatogramme indique au moins 148 molécules différentes. Cette méthode d'analyse ne permet pas de visualiser les éléments de très bas poids moléculaire (comme les BTEX), ni les composés de haut poids moléculaires non détectés car en trop faible proportion dans le mélange moléculaire constituant le DNAPL.
- Cette complexité peut cependant être légèrement nuancée par la redondance de certaines structures comportant des ramifications de type méthyl- ou éthyl- avec une prédominance de 6 familles de molécules et la présence minimale d'hydrocarbures aliphatiques.

Table 8 - Composition du DNAPL pré-évaporé et des deux échantillons de DNAPL brut employés pour les essais d'oxydation sur sable ; \* la somme des 17 HAP est du même ordre

Proportions dans le DNAPL	DNAPL 1	DNAPLev	DNAPL 2
<b>HAP (<math>\mu\text{g/g}_{\text{DNAPL}}</math>)</b>			
Naphtalene	81 735	127	61 949
Acenaphtylene	4 507	2 659	2 219
Acenaphthene	66 564	26 073	44 920
Fluorene	40 868	25 543	31 275
Phenanthrene	34 463	27 372	26 308
Anthracene	6 796	5 942	4 082
Fluoranthene	4 293	4 801	2 605
Pyrene	2 115	2 293	1 369
Benz[a]anthracene	1 357	372	887
Chrysene	631	197	262
Benzo[b]fluoranthene	1 251	134	406
Benzo[k]fluoranthene	1 068	99	318
Benzo[a]pyrene	900	165	780
Pérylène	606	77	268
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	882	101	311
Dibenzo(ah)anthracene	717	<	<
Benzo[ghi]perylene	525	62	<
<b>CAP Oxygénés (<math>\mu\text{g/g}_{\text{DNAPL}}</math>)</b>			
Dibenzofuran	74 855	46 666	48 139
4-méthyl dibenzofurane	(non quantifié)	6 808	6 429
9H-fluorenone	977	2 284	714
Perinaphtenone	506	346	1 804
Anthraquinone	433	679	<
Cyclopenta[def]phenanthrone	634	88	<
Methylanthracene-9.10-dione	505	324	<
Benzo[a]fluorenone	670	342	<
Benzanthrone	443	47	<
Benzoanthracenedione	529	<	<
Naphtacene-5.12-dione	516	<	<
Benzo[cd]pyrenone	294	<	<
<b>CAP Azoté (<math>\mu\text{g/g}_{\text{DNAPL}}</math>)</b>			
Quinoline	2 446	1 001	2 140
Benzo[h]quinoline	1 306	517	<
Acridine	<	<	<
Carbazole	1 912	1 335	529
Benzo[c]acridine	1 552	124	<
Nitropyrene	215	108	<
<b>CAP Soufré (<math>\mu\text{g/g}_{\text{DNAPL}}</math>)</b>			
Benzo thiophene	(non quantifié)	48	2 263
2-methylbenzo[b]thiophene	(non quantifié)	50	395
Dibenzo thiophene	(non quantifié)	4 621	2 174
4-methyl dibenzothiophene	(non quantifié)	266	438
<b>SOMMES (<math>\text{mg/g}_{\text{DNAPL}}</math>)</b>			
Somme 16 HAP*	248,7	95,9	177,7
Somme 2 CAP Oxy-furanes	75	53	54,6
Somme 10 CAP Oxy-cétones	5,5	4,1	2,5
Somme 5 CAP-N	7,4	3,1	2,7
somme 4 CAP-S	(non quantifié)	5	5,3
<b>total quantifié (%)</b>	<b>34,9</b>	<b>16,2</b>	<b>24,3</b>

- Les différences de proportions en CAP des deux échantillons de DNAPL issus d'un même échantillon mère, indiquent une hétérogénéité du DNAPL même après filtration de celui-ci. Cette variation avait été observée lors des analyses effectuées par d'autres études sur du goudron prélevé en différents puits du site, et semble donc également se retrouver à plus petite échelle. A l'échelle des expériences en laboratoire, ces variations montrent la nécessité de travailler sur un échantillon homogénéisé commun et connu pour pouvoir établir des bilans de matière et comparer les résultats.

- L'étude détaillée de la composition du DNAPL montre qu'une focalisation sur les 16 HAP ne permettrait de visualiser que 15-25 %<sub>m</sub> de la pollution, mais que ces 16 HAP correspondent aux structures moléculaires principales des polluants présents. Certains CAP polaires sont également mesurés en fortes quantités : comme le dibenzofurane, et dans une moindre mesure les formes de dibenzothiophène et de quinoline.

## 5.2. Caractérisations de la terre de l'ancienne cokerie (S-COK)

Les analyses effectuées pour caractériser la terre prélevée au niveau de la nappe perchée du site de la cokerie ont été faites sur la matrice préalablement séchée par lyophilisation et extraite au solvant (élimination de la matière organique extractible, mais conservation d'un résiduel de matière organique non extractible), tamisée et broyée (sauf pour le test CNAB, comme détaillé ci-après).

Cette terre correspond à un mélange d'alluvions naturels et de remblais.

### 5.2.1. « Lavage » de la terre, estimation du taux de pollution initialement présent

Comme détaillé dans le Chapitre II « matériel et méthodes », la terre employée dans cette étude provient de l'aquifère pollué du site de la cokerie étudiée. Elle est donc contaminée par le DNAPL lors de son prélèvement. Une succession d'extractions aux solvants ont été effectués sur plusieurs batches de 40 g de terre pour éliminer le DNAPL (nommée ici étape de « lavage » après une étape préalable de lyophilisation (Figure 26).



Figure 26 – Photo des flacons contenant les extraits des lavages successifs de la terre pour l'élimination de la Matière Organique Extractible : extraction manuelle (gauche - 1 à 5) et extraction automatisée ASE (droite - 6 à 9)

Un volume de solvant est utilisé pour chaque extraction (manuelle ou automatisée par ASE) dont 20 mL sont conservés après chaque lavages, puis 3 mL sont filtrés à 0,45 µm et séchés sous flux d'azote pour mesurer le résidu sec de la matière organique extractible (Figure 26). Cette masse est mesurée, et ramenée au volume de solvant utilisé (Tableau 9) afin de déterminer un taux d'extrait pour chacune des extractions réalisées.

Table 9 - Masse de MOE calculée lors de chaque extraction successive de la terre et masse de MOE totale cumulée

Solvant	Lavage Manuel					ASE 350 DIONEX				TOTAL
	DCM/MeOH 50/50	DCM	DCM							
Lavage n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
masse calculée (g)	1,8714	0,6636	0,267	0,0276	0,02533	0,04408	0,02607	0,02513	0,02557	2,97578
% par rapport au total extrait	62,9	22,3	9,0	0,9	0,9	1,5	0,9	0,8	0,9	

Avec une masse initiale de terre de 40,7 g, la perte de 7,56 g a été mesurée suite aux extractions dont 2,89 g correspondant à la MOE. La pollution extractible de la terre (échantillon prélevé dans l'aquifère mais séparé par fluage gravitaire de l'eau de nappe et d'une part du DNAPL libre) a été estimée à **73,1 g/kg<sub>terre sèche</sub>**, lorsque celle-ci n'est pas saturée de la phase pure de DNAPL.

La première extraction réalisée à température ambiante, par un mélange DCM/Méthanol permet d'extraire 62,9 %<sub>m</sub> de la masse totale extraite, puis un cumul de 85,2 % et 94,2% sont atteints avec les deux extractions suivantes.

Malgré la faible masse de pollution totale extraite avec les 6 lavages finaux, la coloration des extraits reste présente. Le choix a été fait de réaliser des extractions complémentaires jusqu'à ce que la coloration des extraits organique soit claire (Figure 26).

### 5.2.2. Granulométrie

La granulométrie de l'échantillon a été mesurée sur la terre préalablement extraite (lavage) au dichlorométhane (Tableau 10).

Table 10 - Granulométrie de la terre (S-COK) de nappe du site de la cokerie

Granulométrie	% <sub>m</sub>
Argiles (< 2 µm)	2,6
Limons fins (2-20 µm)	1,7
Limons grossiers (20-50 µm)	4,3
Sables fins (50-200 µm)	15,2
Sables grossiers (0,2-2 mm)	24,2
> 2 mm	52

Très peu d'argiles (en termes de granulométrie) sont présentes. En excluant les éléments supérieurs à 2 mm (mélange de remblais et roches, graviers, charbon, coke, laitiers, galets...), plus de 90 %<sub>m</sub> des phases minérales sont de type sableuses, comprises entre 20 µm et 2 mm.

L'échantillon tamisé à 2 mm a ensuite été broyé pour obtenir une granulométrie inférieure à 500 µm (contrôlée par tamisage) avant de poursuivre les analyses pour travailler sur un mélange homogène.

## 5.2.3. Caractérisations minéralogique, physico-chimique de la terre S-COK

### 5.2.3.1. Comptage pétrographique

Un comptage pétrographique (Laboratoire Weatherford, USA) effectué sur la terre extraite et broyée indique une prédominance d'éléments sédimentaires, sans matière organique naturelle, avec 4%<sub>vol</sub> de matière organique anthropique (charbon, coke) et 2,2%<sub>vol</sub> de minéraux anthropogéniques comme du verre, des résidus de combustion du goudron (Tableau 11).

Table 11 - Analyse par comptage pétrographique du sol de l'ancienne cokerie

		comptage	volume %
Charbon	Volume élevé	2	0,4
	Volume moyen	0	0,0
	anthracite	8	1,5
	inertinite dans le charbon	2	0,4
	<b>Charbon total</b>		<b>2,2</b>
Coke	coke fin	6	1,1
	Coke grossier	0	0,0
	Charbon pyrolytic	0	0,0
	<b>Coke total</b>		<b>1,1</b>
Goudron et Poix	Massif	0	0,0
	<b>Total goudron et poix</b>		<b>0,0</b>
Cendres volantes et lourdes	verre	2	0,4
	isotropic char	4	0,7
	anisotropic char	0	0,0
	spinel et magnetite	10	1,8
	mullite	0	0,0
	<b>Cendres totales</b>		<b>2,9</b>
Sédiments	argile	404	74,0
	quartz	6	1,1
	carbonate	92	16,8
	autres minéraux	10	1,8
	<b>Sédiments totaux</b>		<b>93,8</b>
Autre	<b>Matière Organique récente</b>	<b>0</b>	0,0
<b>TOTAL</b>		<b>546</b>	<b>99,6</b>

La composition montre bien un mélange (Figure 27) entre les minéraux issus des alluvions et les apports anthropiques induits par la cokerie et les remblais sidérurgiques (charbon, coke...).

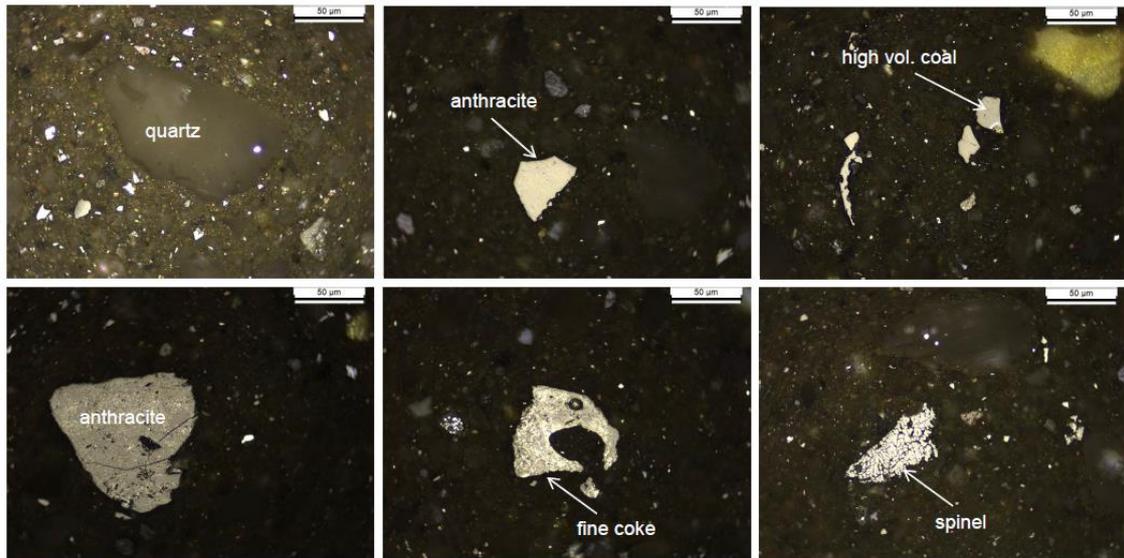


Figure 27 - Images issues du comptage pétrographique, éléments issus des alluvions (naturels) et éléments anthropiques hérités des activités industrielles du site

### 5.2.3.2. Mesure par Diffraction des Rayons X

La minéralogie cristalline de l'échantillon de terre S-COK, étudiée par DRX (Figure 28), est prédominée par le quartz, avec également la présence de calcite, d'akermanite ( $\text{Si}_2\text{O}_7$ , traces de Na, Ca, Mg, Al, Fe), de chromite ( $\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) substituée de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , d'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), de microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) et quelques traces d'un élément ferrique pouvant correspondre à de l'hématite. La DRX ne permettant pas de détecter les phases non cristallisées, il est probable que des phases vitreuses et des oxydes métalliques non cristallisés soient présents (remblais sidérurgique).

L'absence totale d'argiles gonflantes (bentonite ou montmorillonite) est notée.

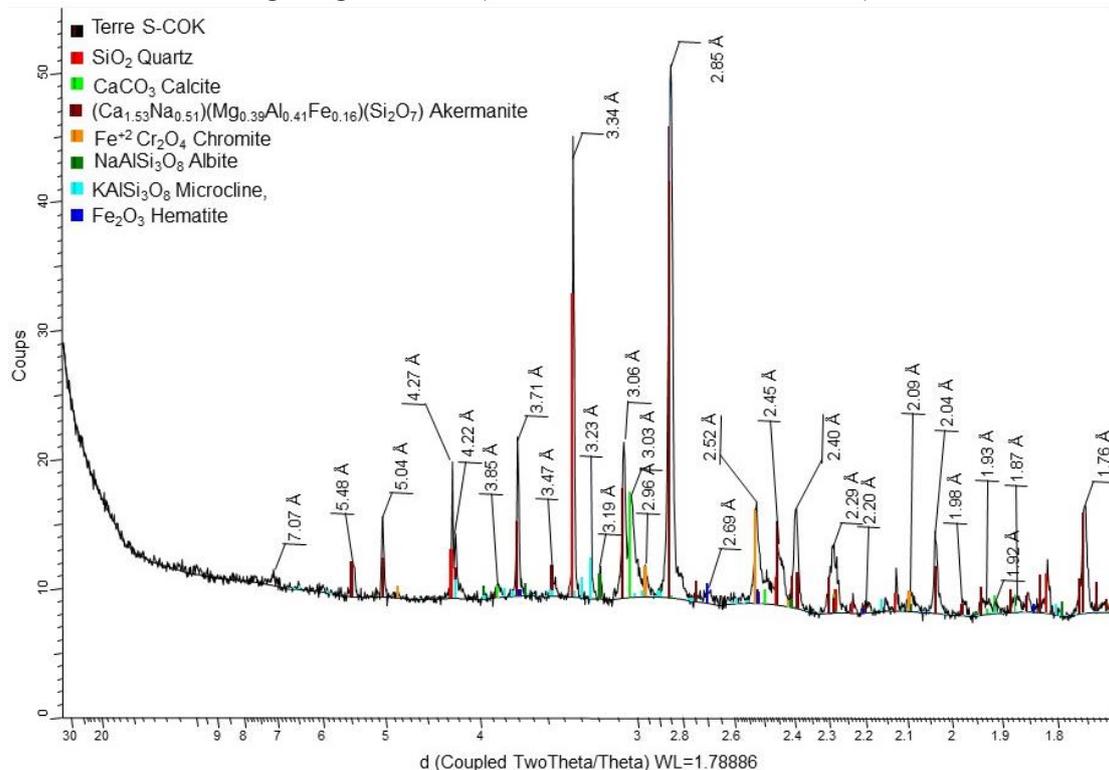


Figure 28 - Diffractogramme Rayons X obtenu pour l'analyse de la terre S-COK lyophilisée, extraite et broyée (<500µm)

### 5.2.3.3. Paramètres physico-chimiques et teneurs en métaux

La terre S-COK extraite mais non tamisée à 2 mm a fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique et du dosage de certains métaux (laboratoire d'analyse des sols d'Arras). Les résultats obtenus ont été comparés à ceux issus d'autres travaux (rapport internes) sur des prélèvements de sols et eaux issus du même piézomètre Pz8 (Tableau 12).

Table 12 - Teneurs en éléments cibles (métaux, carbonates, éléments organiques) dans la terre de S-COK issue des forages du puits PM1, comparés aux mesures effectuées sur la terre et l'eau de nappe du piézomètre Pz8

	Echantillon terre S-COK PM1 prélevé à 4m fraction < 2 mm			Concentration sol total	Pz8 – sol 3-4m (2011)	Pz8 - eau (2012)
NF ISO 10694 / 14235 / 13878	Carbone organique	45,2	g/kg	21,7 g/kg		
	Azote total (N)	1,09	g/kg	0,5 g/kg		
	Calcaire total (CaCO <sub>3</sub> )	99	g/kg	47,5 g/kg		
	C/N	41,5	g/kg	19,9 g/kg		
NF ISO 10390	pH de l'eau	7,98				6,9
NF X 31-147/NF ISO 22036	Chrome	105	mg/kg	50,4 mg/kg	52 mg/kg	2,7 µg/L
	Cuivre	55,2	mg/kg	26,5 mg/kg	14 mg/kg	<
	Nickel	34,5	mg/kg	16,6 mg/kg	17 mg/kg	<
	Zinc	920	mg/kg	441,6 mg/kg	340 mg/kg	7,7 µg/L
	Cobalt	12,3	mg/kg	5,9 mg/kg		<
NF X 31-147/NF EN ISO 17294-2	Plomb	146	mg/kg	70,1 mg/kg	76 mg/kg	<
	Cadmium	0,503	mg/kg	0,2 mg/kg	< 0,1 mg/kg	<
	Thallium	0,458	mg/kg	0,2		
	Molybdène	2	mg/kg	1,0		
NF ISO 17294-2	Arsenic total	51,3	mg/kg	24,6	26 mg/kg	12,5 µg/L
NF X 31-147/NF ISO 22036	Soufre total	7020	mg/kg	3369,6		
Méth. INRA	Mercure total	1,58	mg/kg	0,8	2,5 mg/kg	0,31 µg/L

Ces analyses ayant été effectuées sur une terre extraite au DCM, le carbone organique présent ne correspond pas à du DNAPL, mais à d'autres sources de carbone anthropique (coke ou charbon) non extractibles au solvant. Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux des rapports internes.

Des concentrations élevées en soufre, zinc, plomb, et la présence de nombreux autres métaux et assimilés sont mis en évidence. De même, une importante teneur en calcaire est observée.

### 5.2.3.4. Mesures Mössbauer et ICP-OES

L'analyse Mössbauer (réalisée au laboratoire LCPME, Vandoeuvre les Nancy), permettant de déterminer les formes du fer, a été couplée avec une analyse ICP-OES pour quantifier le fer total de l'échantillon : 93 g<sub>fer</sub>/kg. Les principaux composant ferriques présents dans la terre du site S-COK sont la goethite (56% en abondance relative du fer) et la ferrihydrite (25%).

L'analyse Mössbauer semble indiquer la présence de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  substitué dans le réseau cristallin de la chromite (Figure 29, Tableau 13).

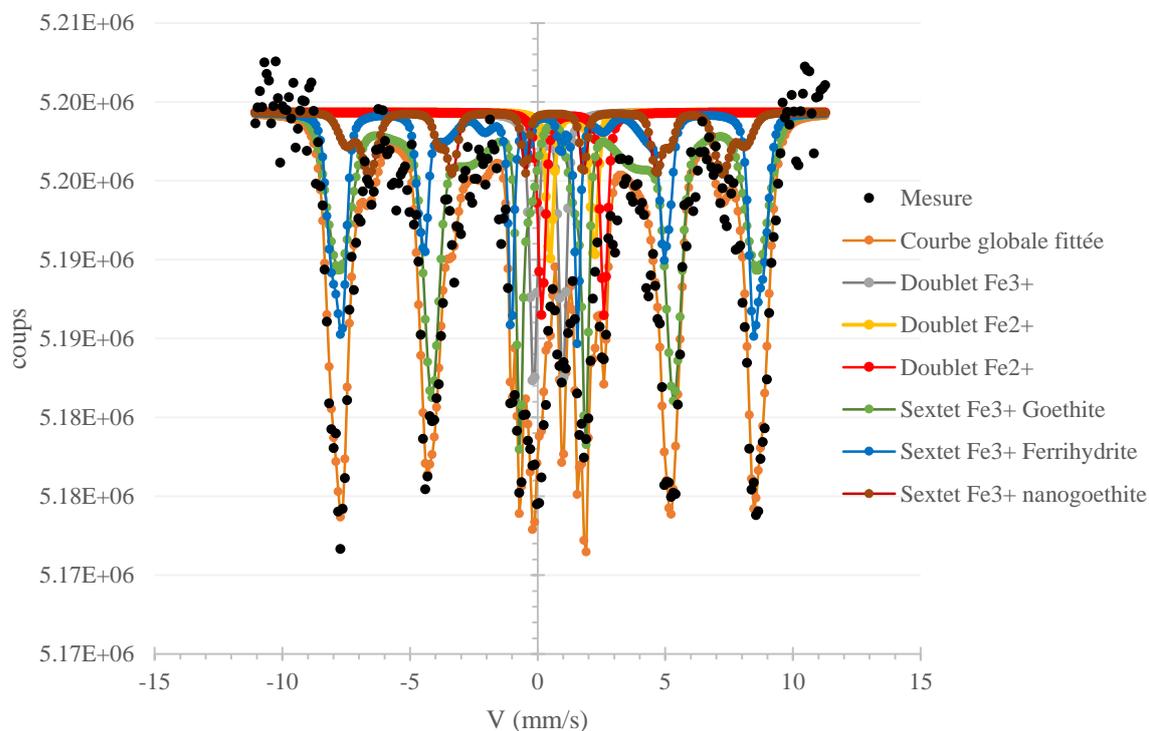


Figure 29 - Mesures par transmission Mössbauer de l'échantillon de terre S-COK

Table 13 - Identification Mössbauer (à une température de 15 K) des formes de fer présentes dans l'échantillon de terre S-COK (CS Center Shift,  $\Delta$  quadrupole splitting, H hyperfine field).

S-COK (15 K)	CS (mm/s)	$\Delta$ (mm/s) ou $\epsilon$ (mm/s)	H (kOe)	Abondance relative (%m)	attribution
Doublet $\text{Fe}^{2+}$ argile	1,34	1,73		4	peuvent venir de la chromite $\text{Fe}_3\text{O}_4$ substitué au Cr
Doublet $\text{Fe}^{2+}$ argile	1,38	2,44		7	
Doublet $\text{Fe}^{3+}$	0,41	1,13		8	
Sextet $\text{Fe}^{3+}$ ferrihydrite	0,33	0,062	472	25	Ferrihydrite $\text{Fe}(\text{OH})_3$
Sextet $\text{Fe}^{3+}$ goethite	0,5	-0,08	455	47	microgoethite
	0,49	-0,16	448	9	nanogoethite

L'hématite proposée par la mesure DRX ne semble pas être détectée par Mössbauer.

## 5.2.4. Réactivité de la terre S-COK face à certains stress chimiques

### 5.2.4.1. Mesure de la Capacité de neutralisation Acido-Basique de la terre

La Capacité de Neutralisation Acido-Basique (CNAB) a été mesurée sur la terre S-COK sèche polluée (n'ayant pas été extraite au solvant). Les résultats sont comparés au pH de l'eau déminéralisée dans les mêmes conditions (Figure 30). Chaque point de la courbe représente un batch de 15g de terre après 48h de contact de 150 mL de la solution acide ou basique (L/S = 10).

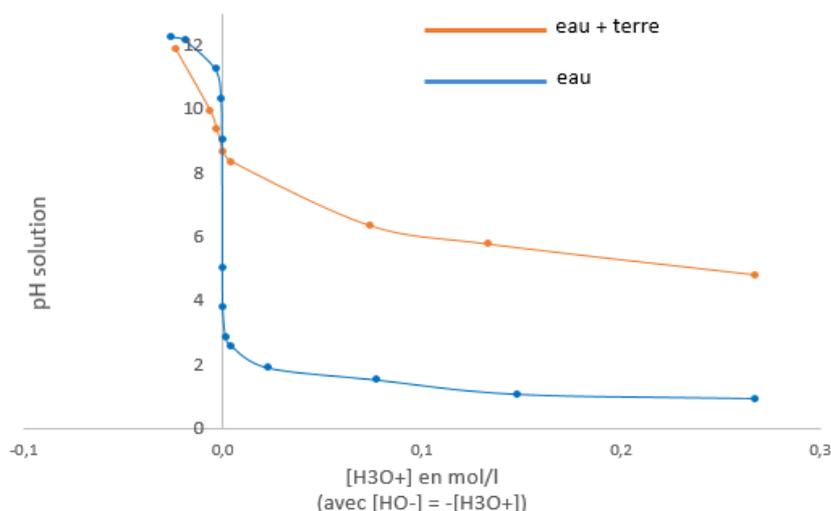


Figure 30 - Test CNAB : évolution du pH en présence de terre S-COK

La terre possède un fort pouvoir tampon vis-à-vis de l'acidité, ce qui peut rendre difficile, dans le futur, un traitement nécessitant un faible pH (i.e. Fenton). Cette mesure est compatible avec la présence de carbonates dans la terre, capables de tamponner le milieu et de réagir avec les acides pour libérer du CO<sub>2</sub>.

En revanche, en milieu basique, le pH n'est que peu modulé par la présence de la terre.

En présence d'eau uniquement, la terre (polluée) induit un pH légèrement basique pH = 8,7, valeur supérieure que celle mesurée par les analyses des sols (7,98). Cette observation sera faite également lors des essais colonne (Chapitre IV).

#### 5.2.4.2. Demande du sol en oxydant

Le protocole standardisé de cette mesure a été adapté par manque d'échantillon solide (15 g ont été utilisés au lieu de 50 g), et la mesure a seulement été effectuée avec le permanganate, comme le conseille la norme (D7262 ASTM International).

Ce test révèle une consommation importante du permanganate par la terre (extraite et broyée) :  $395,7 \pm 0,2 \text{ g}_{\text{KMnO}_4}/\text{kg}_{\text{SOL}}$  après 48 h. L'oxydant peut réagir avec les sources de carbone anthropique (charbon, coke, résidus de goudrons non extractibles) ainsi qu'avec certains métaux ou minéraux. Cette sur-consommation sera à prendre en compte lors des essais sur la terre.

Les tests n'ont pas été effectués avec les autres oxydants (ferrates, persulfate activé, réactions de Fenton) par manque de matrice, mais les résultats seraient vraisemblablement différents.

### 5.3. Conclusion

Les analyses effectuées sur le DNAPL et la terre du site S-COK permettent d'appréhender la pollution à traiter et l'environnement dans lequel cette contamination est présente.

Les structures à oxyder dans le DNAPL sont principalement composées de noyaux aromatiques de faible à moyen poids moléculaire, avec une prédominance de HAP de 2-3 cycles condensés. Un DNAPL composé en grande partie de CAP plutôt volatils (naphtalène, dibenzofurane...), ce qui explique la nécessité d'adapter le protocole pour limiter les pertes par

évaporation. La grande diversité de molécules détectées dans ce DNAPL renseigne sur la complexité du mélange à traiter, les 16 HAP réglementaires (US EPA) ne représentant qu'un faible pourcentage de la masse totale (de l'ordre de 15-25 %<sub>m</sub>), mais sont représentatifs des structures "de base" dont les nombreux autres HAP sont dérivés (ramifications). Deux composés principaux du DNAPL : le biphényle (HAP) mais également le dibenzofurane (CAP-O) ne sont de fait pas ciblés selon les normes en vigueur, pourtant leur importance au sein du mélange de polluants peut laisser supposer l'apparition de sous-produits d'oxydation issus de leur dégradation au cours du traitement. De même, la complexité du mélange peut entraîner la formation de nombreux sous-produits oxygénés différents à la suite des oxydations. L'analyse de la dégradation quantitative des 16 HAP est donc une référence importante, mais sera complétée dans cette étude par la mesure de perte de masse totale et de l'évolution de CAP polaires.

De même, la composition et la granulométrie de la terre vont générer un impact sur les traitements, qu'il s'agisse d'une régulation du pH grâce au pouvoir tampon du sol (carbonates), d'une sur-consommation de l'oxydant par la présence d'autres éléments organiques ou inorganiques réactifs, ou encore d'une limitation des écoulements lors de la précipitation de sous-produits d'oxydation au sein de porosités fines.

Les mesures effectuées sur la matrice issue de l'aquifère de la cokerie indiquent ainsi la présence de carbonates présentant un fort pouvoir tampon face à l'acidification, ce qui peut être un inconvénient en cas de nécessité d'abaisser le pH (Fenton), mais peut également aider à réguler l'impact de certains oxydants sur le sol (persulfate activé).

La matière organique non extractible au solvant dans la terre S-COK semble essentiellement constituée de résidus organiques anthropiques issus des activités de cokerie et sidérurgie du site.

Métaux et cyanures sont également mesurés dans cette terre, composés pouvant être transformés (oxydation), ou remobilisés (acidification, co-précipitation) au cours des traitements (cf. Chapitre I). La présence de fer au sein de cette matrice peut en revanche être un avantage pour des réactions de type Fenton (peut favoriser une catalyse induite).

L'étude des matrices polluées cibles est primordiale pour comprendre et adapter les traitements oxydants au site d'étude. Cependant, la compréhension et la connaissance du réactif (oxydant) est tout aussi nécessaire pour pouvoir l'employer de façon avisée. Cette étude l'a appris à ses dépens lors de la caractérisation du ferrate (2) par Mössbauer, analyse effectuée après les tests en condition batch, qui a permis de prendre conscience d'un sous-dosage de ce ferrate par rapport au ferrate (1).

La composition des deux ferrates renseigne sur les sels injectés dans les milieux réactionnels, comme les résidus de potasse générant une augmentation instantanée du pH.

Puis l'étude de leur stabilité dans l'eau peut permettre d'adapter le protocole, et d'expliquer leur comportement en condition batch comme en condition colonne.

## CHAPITRE III : Expériences en Batch



## 1. Introduction

Lors de recherches impliquant l'intrication de nombreux paramètres, les premiers essais ont souvent pour objectif de cibler et suivre quelques paramètres clés dans des milieux simplifiés, de sorte de limiter les interactions possibles et permettre la compréhension de la réactivité de ces systèmes, avant d'intégrer de plus en plus de complexité. Ainsi, la première série d'essais a été effectuée en batch, avec du sable de Fontainebleau dopé au DNAPL<sub>ev</sub> (**nommé DNAPL dans l'article**), en conditions "slurry" (noyé dans un excès d'eau), avec des concentrations en oxydant et des durées de réaction semblables pour toutes les modalités. Définir un protocole unique, bien que peu adapté à certains oxydants, est un parti pris pour permettre une comparaison des résultats.

Les trois séries de batch présentées dans ce chapitre reprennent donc le même protocole initial, en faisant varier progressivement certains paramètres. Les questions soulevées sont (i) de prouver l'efficacité des oxydants sur le DNAPL issu du site pilote, (ii) de comprendre et comparer leurs actions à l'échelle du batch, (iii) d'identifier l'impact de la terre du site sur la réactivité des oxydants, et (iv) de proposer des optimisations ou co-actions en vue de la sélection de deux oxydants pour les tests en colonne.

Le chapitre présentera la première série d'essais (comparaison de 5 oxydants pour dégrader le DNAPL<sub>ev</sub> sur sable) sous forme d'un article scientifique, publié par le journal *Environmental Science and Pollution Research*, suivi de deux séries en conditions batch, la première reprenant trois oxydants pour des essais sur la terre S-COK dopée de DNAPL<sub>ev</sub>, et la seconde expérimentant quelques nouveaux paramètres (DNAPL sur sable, deux nouvelles modalités d'oxydants, ajout séquentiels), et de possibles optimisations et combinaisons entre oxydants.

## 2. Essais d'oxydation sur sable dopé au DNAPL<sub>ev</sub> : Article

Ferrate<sup>VI</sup> oxidation of Polycyclic Aromatic Compounds (PAHs and polar PACs) on DNAPL-spiked sand: degradation efficiency and oxygenated by-product formation compared to conventional oxidants

Clotilde Johansson<sup>a,b,c,d</sup>, Philippe Bataillard<sup>b</sup>, Coralie Biache<sup>a</sup>, Catherine Lorgeoux<sup>c</sup>, Stéfan Colombano<sup>b</sup>, Antoine Joubert<sup>d</sup>, Thierry Pigot<sup>c</sup> and Pierre Faure<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC), Vandœuvre-lès-Nancy, 54506, France

<sup>b</sup> Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), 45060 Orléans, France

<sup>c</sup> Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources, Vandœuvre-lès-Nancy, 54506, France

<sup>d</sup> SERPOL, 2 chemin du Génie, BP 80, Vénissieux, 69633, France

<sup>e</sup> Université de Pau & Pays Adour, CNRS, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM UMR CNRS 5254), Pau, 64000, France

\* Corresponding author: pierre.faure@univ-lorraine.fr

### Keywords:

Soil and groundwater remediation, O-PAC ketones, Fenton-like, Potassium permanganate, Activated persulfate, DNAPL

## Abstract

*In situ* Chemical Oxidations are known to remediate PAH contaminations in groundwater and soils. In this study, batch scale oxidations aim to compare the PAC (polycyclic aromatic compound) degradation of three oxidation processes traditionally applied for soil treatment: permanganate, heat activated persulfate (60°C) and Fenton-like activated by magnetite, to results obtained with ferrates (Fe<sup>VI</sup>). Widely studied for water treatments, ferrates are efficient on a wide range of pollutants with the advantage of producing non-toxic ferric sludge after reaction. However, fewer works focuses on their action on soil, especially on semi-industrial grade ferrates (compatible with field application).

Oxidations were carried out on sand spiked with dense non aqueous phase liquid (DNAPL) sampled in the groundwater of a former coking plant. Conventional 16 US-EPA PAHs and polar PACs were monitored, especially potential oxygenated by-products that can be more harmful than parent-PAHs. After seven reaction days, only the Fenton-like showed limited degradation. Highest efficiencies were obtained for heat-activated persulfate with no O-PAC ketones formed. Permanganate gave important degradation, but ketones were generated in large amount. The tested ferrates gave slightly lower yields due to their auto-decomposition but also induced O-PAC ketone production, suggesting a reactional pathway dominated by oxido-reductive electron transfer, rather than a radical one.

### Highlights:

- KMnO<sub>4</sub>, activated Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Fenton-like and ferrate<sup>VI</sup> were used for DNAPL degradation
- Activated Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> gave higher degradation, generated no O-PACs but lowered the pH
- KMnO<sub>4</sub> gave very good abatement, except for O-PAC furans, and formed many ketones
- Despite auto-degradation, Ferrates showed good efficiency, but generated ketones

## 2.1. Introduction

The coke used in steelwork industry is obtained by coal purification through the coking process, which generates coal-tar as by-product. Coal-tar corresponds to a mixture of thousands of Polycyclic Aromatic Compounds (PACs) including Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and polar-PACs containing one or more heteroatoms (oxygen, nitrogen or sulphur) (Benhabib et al., 2010; Birak and Miller, 2009; Tian et al., 2017; Wehrer et al., 2011). PAHs are well known for their toxicity, carcinogenicity, mutagenicity and reproductive toxicity (Marin-Morales, MA ; Leme, DM ; Mazzeo, 2009; Mumtaz and George, 1995). Due to their high hydrophobicity, PAHs are preferably adsorbed on natural organic matter or mineral phases present in soil, what contributes to their persistence (Benjamin A. Musa Bandowe and Wilcke, 2010; Delle Site, 2001).

Sixteen representative PAHs are targeted by the US Environmental Protection Agency as priority pollutants, while no polar-PACs are regulated, despite their proven toxicity - sometimes even higher than PAHs - towards a wide variety of organisms (Lübcke-von Varel et al., 2011; Lundstedt et al., 2007b; Zamfirescu and Grathwohl, 2001). With higher polarities, these compounds have a higher solubility into water, and consequently a better mobility in soil than

parent compounds (Biache et al., 2011; Hanser et al., 2015; Lemièrè et al., 2008; Lundstedt et al., 2007b).

Accidental spills of coal-tars, or former waste management practices, have contributed to soil and groundwater pollution at many industrial sites. Due to environmental- and health-risks, decontamination of these wastelands is of great concern. *In Situ* Chemical Oxidation (ISCO) represents a group of reactions able to break down PACs directly in the soil or groundwater.

Ideally, the oxidation is complete, and PACs are mineralized into CO<sub>2</sub> and water. When the oxidant dose is insufficient, the reaction may generate some harmful oxygenated PACs (ketones) (Biache et al., 2011; Guan et al., 2014; Lampi et al., 2006; Lundstedt et al., 2007b; Peings et al., 2015; Ranc et al., 2017; Russo et al., 2010).

Several oxidants, such as permanganate, activated persulfate or iron II catalyzed hydrogen peroxide, named Fenton or Fenton-like processes, have been well studied and are commonly used for soil remediation (Huling and Pivetz, 2006; ITRC, 2005; Ranc et al., 2016). Permanganate is an oxidant reacting with oxido-reductive pathway (two electron transfers) known to persist (weeks to months) in soils and aquifers (de Souza e Silva et al., 2009; Huling and Pivetz, 2006; Ranc et al., 2017). It shows a long-lasting efficiency, but generates MnO<sub>2</sub> precipitates which can alter soil permeability and can inhibit regrowth of vegetation (Sirguy et al., 2008) and can alter or change micro-organisms diversity (Liao et al., 2019). Very effective to degrade PAHs (Boulangé et al., 2019b; Lemaire et al., 2019; Liao et al., 2019, 2018; Ranc et al., 2017), its efficiency on PACs is dependent on molecular size and aromatic condensation structure (Clar and Schoental, 1964; Forsey et al., 2010; Wang et al., 2015). Catalyzed Hydrogen peroxide in Fenton reactions forms the hydroxyl-radical (HO<sup>•</sup>), a highly reactive radical with a short lifespan, which degrades organic matter without selectivity (Ferrarese et al., 2008; Keijzer and Van Gool, 2010; Rivas, 2006; Watts et al., 2002). This reaction is catalysed by iron II in solution at low pH (2-5) (Gallard et al., 1998; Kwan and Voelker, 2002). Fenton-like reactions can also be conducted under circumneutral pH, more compatible with soils, with heterogeneous catalytic systems where the iron is present in a mineral phase such as magnetite (Biache et al., 2015; Boulangé et al., 2019b; Jung et al., 2009; Munoz et al., 2015; Usman et al., 2012a; Voinov et al., 2011). The efficiencies of all Fenton type reactions to degrade PAH (Cheng et al., 2016; Trellu et al., 2016), especially in contaminated soils are widely discussed in the literature (Usman et al., 2016b; Venny et al., 2012a; Yap et al., 2011). Persulfate can be activated by heat, metallic catalysts, high or low pH, hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), or UV-light to generate sulfate radical-anion (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>), almost as reactive as the hydroxyl radical. Depending on the catalyst used and how the contact with the oxidant is efficient, hydrogen peroxide and persulfate may persist in soils and release radicals over longer time periods, compared to the short radical lifespan. Persistence in soils is usually higher for persulfate (weeks), than hydrogen peroxide (minutes to hours) as persulfate is more stable in sub-surface (Huang et al., 2002). Activated persulfate have shown high efficiency for PAHs degradation (Cassidy et al., 2015; Chen et al., 2015; Kakosová et al., 2017; Lemaire et al., 2019; Liao et al., 2019, 2018; Peng et al., 2016; Ranc et al., 2017; Song et al., 2019). Sulfate radical-anion shows selectivity towards low molecular mass compounds (Gryzenia et al., 2009; Usman et al., 2012a). Its main drawback is the formation of sulfates and sulfuric acid as oxidation end-products, inducing a drastic pH decrease.

Recently, the use of ferrates VI as a water treatment to oxidize organic pollutants (laboratory experiments) has been well documented. This strong oxidant reacts on a wide range of agents as pharmaceuticals, pesticides, phenols, cyanide, heavy metals, microorganisms, natural organic matter (Bielski et al., 1994; Filip et al., 2011; Gan et al., 2015; Hrabak et al., 2016; Jiang et al., 2006a; Johnson and Sharma, 1999; Liu et al., 2019b; Manoli et al., 2019; Peings et al., 2017, 2015; Rai et al., 2018; Sharma, 2013, 2008; Yngard et al., 2008), and aromatic structures like BTEX (Lacina and Goold 2015; Minetti et al. 2017), water lixivates from

bitumen (Wang et al., 2016) and PAHs (Guan et al., 2014). It releases O<sub>2</sub>, HO<sup>-</sup> and ends as Fe(OH)<sub>3</sub>, which has flocculent properties and is nontoxic towards the environment. This oxidant can follow two reaction pathways: free radicals with one electron transfer and oxidoreductive with two electrons exchange, often via oxygen atom transfer, supported by the reactions:



Fe<sup>VI</sup> can also react with an induced radical R<sup>•</sup> to form Fe<sup>V</sup> and RO species (Sharma, 2013). Therefore, reactions on PAHs are expected to form O-PACs, which has been attested by Guan et al (Guan et al., 2014).

Ferrate also shows selectivity towards nucleophilic sites (Sharma, 2013). Peings et al (Peings et al., 2015) have applied this oxidant on a real wastewater mixture containing numerous organic pollutants. They have shown that the organic bulk enters in competition with pollutants towards oxidation, but the degradation remains selective: with enough oxidant, nearly all contaminants are degraded whereas the dissolved organic carbon is less affected.

To our knowledge, among the published studies presenting the ferrate's oxidation potential, only few deal with the oxidation of PAHs on soil (or solid matrix) and subsequent formation of polar-PACs by ferrates (Guan et al., 2014), and none concern ISCO treatment to degrade a real wasteland Dense Non Aqueous Phase Liquids (DNAPL).

This study is linked to the BIOXYVAL project, aimed to propose adapted treatment solutions for sites highly impacted by organics, especially connected to a workshop site, former coking plant, contaminated by DNAPL. As a matter of fact, all the oxidants compared in this study were selected to be compatible with field application.

Therefore, the aim of this contribution is to investigate the efficiency of two potassium ferrate (of semi-industrial grade) to degrade DNAPL on a solid matrix, compared with conventional oxidants for soil treatment: potassium permanganate, heat activated persulfate and Fenton-like (magnetite-activated). Sand spiked with DNAPL (sampled on the coking plant wasteland) was immerse in deionized (DI) water to mimic an ideal groundwater-like system. The 16 US EPA PAHs and some polar-PACs, either present in the initial coal-tar or identified as potential by-products (12 O-PACs, 5 N-PACs and 4 S-PACs), were targeted.

## 2.2. Materials and methods

### 2.2.1. Chemicals

For analysis and organic extraction, dichloromethane DCM (Biosolve), methanol (Carlo Erba), acetone (Biosolve), and hexane (Biosolve) of HPLC grade were used. Sodium azide (NaN<sub>3</sub>, 99.0% Sigma Aldrich) was used as biocide (200 mg/L). Deionized (DI) water was produced with a Pure-Lab Option system from Elga.

### 2.2.2. Matrices

#### 2.2.2.1. Dense Non Aqueous Phase Liquid (DNAPL)

DNAPL was sampled in summer 2016 at 3-4 m deep by pumping it from a pool present in groundwater layer at a former coking plant (Lorraine, -France). The coking plant was in operation from 1912 to 1973.

The DNAPL was first separated from its aqueous phase by decantation, then filtered on glass microfiber filters (GF/D-Whatman).

In order to limit further loss of compounds by evaporation and the subsequent overestimation of the degradation efficiency, DNAPL was previously treated on a Rotovap R-215 BUCHI to remove the most volatile compounds. Additionally, bentonite (4 g) was added to the batch before freezing and drying the samples, for its ability to retain Low Molecular Weight (LMW) PAHs (Lee et al., 2012). Its elevated specific area (55-75 m<sup>2</sup>/g) limited pollutant evaporation but did not impact the extraction step. These pretreatments decreased losses of quantified molecules by evaporation to an average of 10 %, same order of magnitude than the uncertainty of our measures.

For the sand spiking, this DNAPL was diluted in dichloromethane at 17 g/L and kept in a brown-glass flask at 4 °C.

Elementary analysis (C, H, O, N, S) was done by the laboratory of Physical Measurements of Montpellier University-France, by catalytic combustion in an Elementar Vario Micro Cube.

#### **2.2.2.2. Solid matrices**

Fontainebleau sand (180-500 µm, Carlo Erba Reagents) was previously cleaned by accelerated solvent extractor (Dionex ASE 350), with DCM/methanol (50/50 v/v) at 130 °C and 100 bars, with a static time of 2 min.

Bentonite from Georgia (Devineau K., Bihannic I., Villieras F., Montargès-Pelletier E., Maddi S., Barrés O., Pelletier M., Razafitianamaharavo A., 2005) was cleaned twice with a DCM/methanol (50/50 v/v) mixture agitated under softly warming at 35-40 °C, and then dried under nitrogen flux before use.

#### **2.2.3. Oxidants**

Four different oxidants were used:

- Potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub> 99+%, Acros Organics),
- Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, Analar Normapur VWR Chemicals), catalyzed by a Fenton-like process with magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – 97%, 44 µm, Alfa Aesar) at room temperature,
- Sodium persulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 95+%, Fisher Scientific), heat activated at 60°C.
- Ferrates: K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 12% in form of millimetric pellets (named ferrate (1)) prepared from patented procedure FR2908128 (Castetbon et al., 2008) (France), and Envifer K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 38.6% as pulverulent powder (named ferrate (2)) from Nano Iron (Czech Republic). Both are synthesized following less expensive processes, capable of producing semi-industrial-scale quantities (compared with ferrate of higher purity, not affordable for site application). These two semi-industrial ferrates are, to our knowledge, of the only ones currently available on the market, and therefore representative of potential products for field applications. The impurity of ferrate (1) was demonstrated to have no impact on its oxidative activity on phenols (Peings et al., 2015). PACs are expected to follow same trend.

#### **2.2.4. Batch oxidations**

*Initial conditioning:* sand (4 g) was spiked with 50 mg DNAPL (2.94 mL of the 17 g/L solution) in a 250 mL round-bottom glass flask. The mixtures were homogenized by agitation and the solvent was evaporated at room temperature overnight. DI water with NaN<sub>3</sub> (50 mL) was then added into the bottle (except for the persulfate as toxic gas could be emitted due to medium acidification). This sample corresponds to the starting point t<sub>0</sub>.

***Oxidant dose:*** Oxidations were performed at one Stoichiometric Oxidant Demand (SOD), calculated from a Stoichiometric Molar Ratio (SMR) of the complex mixture of pollutants by measuring the Extractable Organic Matter (EOM) content and the elementary composition of the DNAPL, following the method proposed by Ranc et al (Ranc et al., 2016).

***Oxidation procedure:*** The oxidants were poured as one single addition (839  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, 874 mg of  $\text{KMnO}_4$ , 2.037 g of persulfate and 9.0 and 2.8 g of ferrate (1) and (2), respectively) just before closing the bottle. For the Fenton-like reaction, a molar ratio  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  of 10/1 was chosen according to previous studies (Jung et al., 2009; Pera-Titus et al., 2004; Silva et al., 2009; Usman et al., 2012b). The magnetite was added to the bottle before the oxidant.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) solution was then introduced drop by drop in the batch by pipetting it over one minute, to limit the oxidant's auto-degradation. Control samples were performed with DI water and biocide (without oxidant) at ambient temperature, and at  $60^\circ\text{C}$  as a reference for activated persulfate oxidation. The bottles were placed in darkness and magnetically stirred at room temperature for 3 h, 24 h and 7 days (triplicates). Initial pH was measured on the blanks. During the oxidation, bottles were hermetically closed to avoid loss of compounds by evaporation.

***Oxidized sample processing:*** At the sampling time, the bottles were opened, and pH was measured (Hanna Instrument HI 255 pH/mV Combined Meter - HI 1131 electrode). At the end of the reaction time, bentonite (4 g) was added to the sample and stirred for 30 minutes before being frozen. For the  $60^\circ\text{C}$ -experiments (persulfate), temperature was lowered by placing the flasks into cold water ( $15^\circ\text{C}$ ) during 10 min before adding bentonite. The frozen samples were freeze-dried with a Cryotec freeze-dryer connected to an Edwards RV5-vacuum pump.

### **2.2.5. Extractable Organic Matter (EOM) isolation (DNAPL)**

The EOM represents the fraction of organic matter that is recovered by adding DCM (40 mL) to the sample and heated ( $36^\circ\text{C}$ ) under stirring and reflux conditions for 30 minutes. The supernatant was then isolated by filtration through a glass-microfiber filter (GF/F- Whatman). The extraction was carried out twice. Solvent was then evaporated under  $\text{N}_2$  flux and the volume adjusted to 20 mL. Aliquots (3 mL) were transferred in pre-weighed vials and the EOM contents were determined by weighing the vials after solvent evaporation at room temperature overnight. The remaining EOMs were kept in the dark at  $4^\circ\text{C}$ .

As the DNAPL is fully soluble in DCM, EOM is assumed to represent the whole pollution.

### **2.2.6. Analytical methods**

#### **2.2.6.1. PAC quantification by Gas Chromatography-Mass Spectrometry**

Sixteen PAHs (US EPA PAHs), 12 O-PACs, 5 N-PACs and 4 S-PACs were quantified by Gas Chromatography coupled to a Mass Spectrometer (GC-MS) using internal deuterated standards (naphthalene D8, acenaphthene D10, phenanthrene D10, pyrene D10, chrysene D12, perylene D12, benzo(ghi)perylene, quinoline D7, 9H fluorenone D8). Two calibration curves were drawn for low (0, 0.06, 0.12, 0.18, 0.3 and 0.6  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), and high concentrations (0.18, 0.3, 0.6, 1.2, 3, 6 and 9.6  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ).

The instrument used was a GC Agilent Technology 6890N equipped with a column DB-5MS (60 m  $\times$  0,25 mm d.i.  $\times$  0,25  $\mu\text{m}$  film thickness - Agilent Tech.) coupled to an Agilent 5973 inert Mass Selective Detector. One microliter of sample was injected at  $300^\circ\text{C}$  in splitless mode. The GC oven temperature was programmed from  $70^\circ\text{C}$  (held 2 min) to  $130^\circ\text{C}$  at 15

°C/min, then from 130 to 315 °C (held 30 min) at 4 °C/min. The carrier gas was helium at 1.6 mL/min at constant flow.

Three analyses were carried out on each EOM sample: (i) quantitative analysis in Single Ion Monitoring (SIM) mode (Online Resource – Chapitre II), to lower the detection limit for all targeted molecules, (ii) qualitative analysis in Scan mode, and (iii) qualitative analysis (Scan mode) of the EOM previously derivatized (BSTFA-TMCS (99:1 Sylon BFT, Supelco)/sample (50/50 v/v) heated at 60 °C for 30 min (Wenclawiak et al., 1993)) to detect acids and alcohols.

#### **2.2.6.2. Infra-Red spectroscopy**

The recording was done on the EOM dried residue by light-transmission measurements with the instrument Bruker IFS 55 (resolution  $2\text{ cm}^{-1}$ , 64 scans/sample) coupled to a 250 mm narrow band MCT detector cooled to 77 K. A small drop of the residue was placed on a diamond window (2 mm large, 1 mm thick). Selection of the analysed area was done with a visible light  $\times 10$  objective. A restrictor was then placed to limit the beam width to 60  $\mu\text{m}$ . Background was first done on an empty part of the diamond window and sample was measured afterwards.

Assignments of the main infrared bands were determined by reference to previous works (Bellamy, 1980; Landais and Rochdi, 1990).

#### **2.2.6.3. Mössbauer and ICP OES**

Ferrate (2) and its dry residue after seven days of reaction were analysed to characterize the iron speciation before and after oxidation. Mössbauer spectroscopy analyses were conducted at 300 K, 77 K and 14-15 K (Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement LCPME – CNRS – University of Lorraine, France).

Iron was quantified in the ferrate modalities by ICP-OES (ICP 720 ES Varian) - (Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux LIEC – CNRS - University of Lorraine, France).

## 2.3. Results

### 2.3.1. Initial samples

#### 2.3.1.1. DNAPL characterization

The molecular distribution of the DNAPL was mainly dominated by two and three-ring PACs (Online Resources - Figure 31).

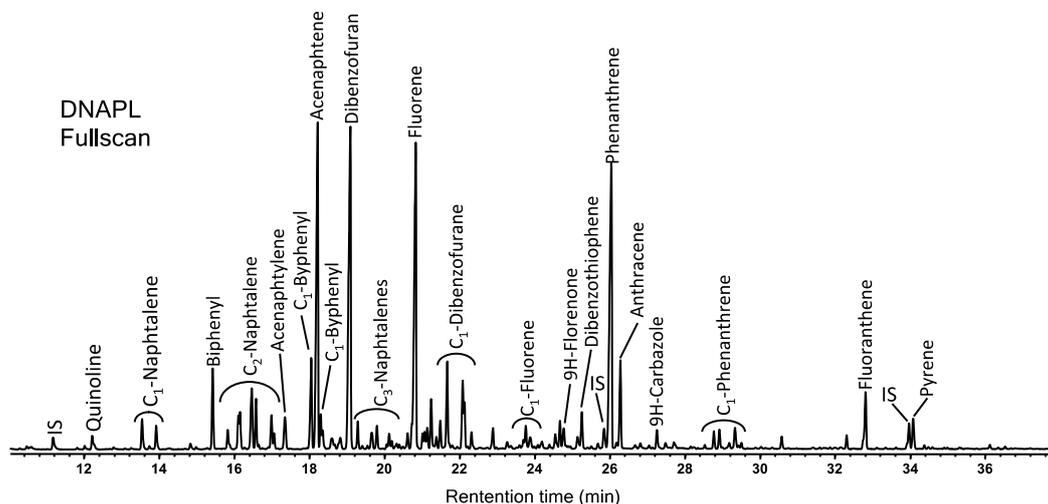


Figure 31 - Molecular distribution (GC-MS) of the initial DNAPL

PAC quantification (Table 14) revealed the predominance of Acenaphthene, Fluorene and Phenanthrene (PAHs), Dibenzofuran (O-PAC), Dibenzothiophene (S-PAC), Quinoline and 9H-Carbazole (N-PACs). Compounds with more than three aromatic rings were observed in limited abundance (mainly Fluoranthene and Pyrene). Calculated from the individual PAC quantifications, the quantified molecules represent only 16.2 wt % of the total DNAPL mass, which attests a complex pollutant mixture.

Table 14 - Composition of the DNAPL: 40 targeted PAH and polar-PAC concentrations in the DNAPL (DL: detection limit)

Initial DNAPL		Initial DNAPL	
PAHs (mg/kg)		O-PACs (mg/kg)	
<i>Naphthalene</i>	127	<i>Dibenzofuran</i>	46 666
<i>Acenaphthylene</i>	2 659	<i>4-methyldibenzofuran</i>	6 808
<i>Acenaphthene</i>	26 073	<i>9H-fluorenone</i>	2 284
<i>Fluorene</i>	25 543	<i>Perinaphtenone</i>	346
<i>Phenanthrene</i>	27 372	<i>Anthraquinone</i>	679
<i>Anthracene</i>	5 942	<i>Cyclopenta[def]phenanthrone</i>	88
<i>Fluoranthene</i>	4 801	<i>Methylantracene-9,10-dione</i>	324
<i>Pyrene</i>	2 293	<i>Benz[a]fluorenone</i>	342
<i>Benz[a]anthracene</i>	372	<i>Benzanthrone</i>	47
<i>Chrysene</i>	197	<i>Benzoanthracenedione</i>	< DL
<i>Benzo[b]fluoranthene</i>	134	<i>Naphtacene-5,12-dione</i>	< DL
<i>Benzo[k]fluoranthene</i>	99	<i>Benzo[cd]pyrenone</i>	< DL
<i>Benz[a]pyrene</i>	165	<b>Σ 12 O-PACs (mg/kg)</b>	<b>57 584</b>
<i>Perylene</i>	77	<b>Σ 2 O-PACs Furans (mg/kg)</b>	<b>53 474</b>
<i>Indeno[1,2,3-cd]pyrene</i>	101	<b>Σ 10 O-PACs ketones (mg/kg)</b>	<b>4 110</b>

<i>Dibenz[a,h]anthracene</i>	<	<b>N-PACs (mg/kg)</b>	
<i>Benzo[ghi]perylene</i>	62	<i>Quinoline</i>	1 001
<b>Σ 16 PAHs (mg/kg)</b>	<b>95 900</b>	<i>Benzo[h]quinoline</i>	517
<b>S-PACs (mg/kg)</b>		<i>Acridine</i>	<
<i>Benzothiophene</i>	48	<i>Carbazole</i>	1 335
<i>2-methylbenzo[b]thiophene</i>	50	<i>Benzo[c]acridine</i>	124
<i>Dibenzothiophene</i>	4 621	<i>Nitropyrene</i>	108
<i>4-methyldibenzothiophene</i>	266	<b>Σ 5 N-PACs (mg/kg)</b>	<b>3 085</b>
<b>Σ 4 S-PACs (mg/kg)</b>	<b>4 985</b>		

The Fourier Transformed InfraRed spectroscopy (FTIR) analysis (Figure 32) depicts the type of chemical bonds present in the DNAPL. Aromaticity is clearly expressed with intense  $\nu_{\text{CH}_{\text{aro}}}$  ( $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  ( $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $\gamma_{\text{CH}_{\text{aro}}}$  bands ( $900 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ; with 1H centred on  $875 \text{ cm}^{-1}$ , 2-3H on  $830 \text{ cm}^{-1}$  and 4-5H centred on  $750 \text{ cm}^{-1}$ ). The 4-5H bands predominance in the  $\gamma_{\text{CH}_{\text{aro}}}$  area attests the low condensation degree of the pollutants.

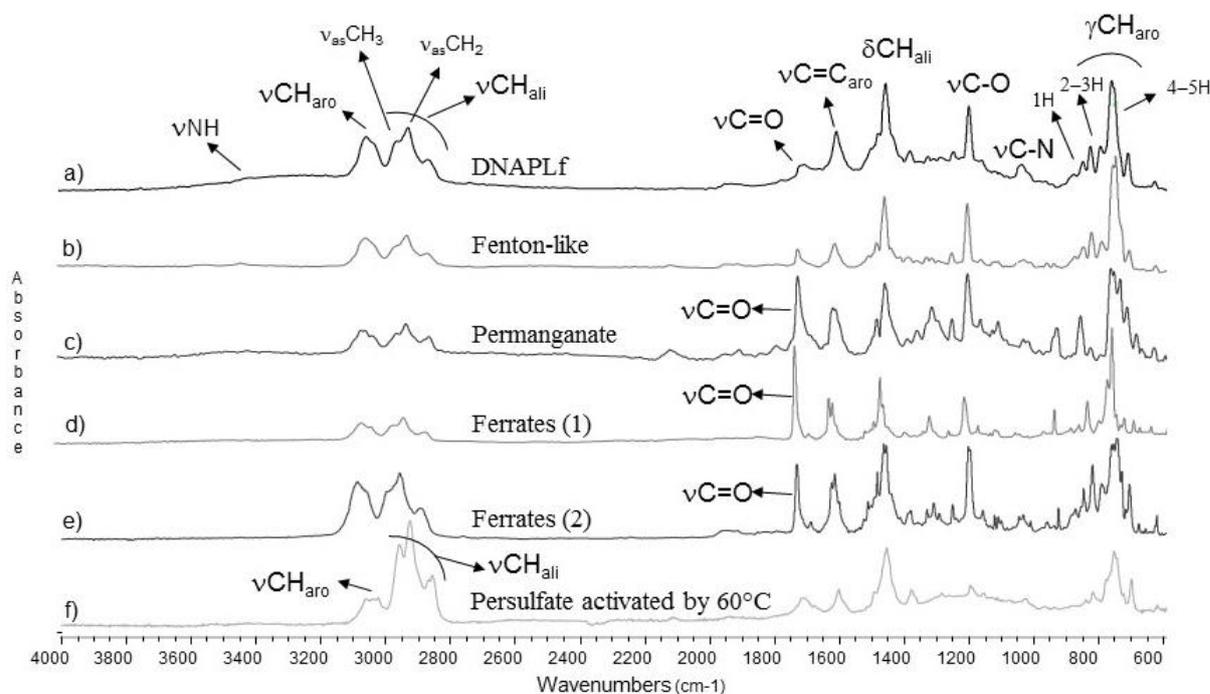


Figure 32 - Fourier Transformed Infra-Red spectra of the extracted organic matter of: a) the initial DNAPL, and after 1 week of oxidation by: b) Fenton-like, c) permanganate, d) ferrate (1), e) ferrate (2) and f) heat activated persulfate

Aliphatic bands were also observed:  $\nu_{\text{CH}_{\text{ali}}}$  ( $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $\delta_{\text{CH}_{\text{ali}}}$  ( $1470 - 1440 \text{ cm}^{-1}$ ). They are suspected to mostly represent the ramifications on benzenic rings with short chain adducts (methyl, ethyl) as the intensity of  $\nu_{\text{asCH}_2}$  ( $2880 \text{ cm}^{-1}$ ) is lower than the intensity of  $\nu_{\text{asCH}_3}$  ( $2920 \text{ cm}^{-1}$ ).

Some heteroatom bands reveal the occurrence of nitrogen ( $\nu_{\text{C-N}}$ :  $1220 - 1020 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_{\text{N-H}}$ :  $3500 - 3050 \text{ cm}^{-1}$ ) and oxygen ( $\nu_{\text{C=O}}$ :  $1750 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_{\text{C-O}}$ :  $1300 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ ) functions.

The elemental composition (C: 84.1%, H: 5.8%, N: 0.3%, O: 5.3% and S: 4.1% in weight %) of the DNAPL is typical of a dominated aromatic structure (low H/C atomic ratio: 0.83). The DNAPL elemental composition allows us to calculate a theoretical molecular formula  $\text{C}_{53}\text{H}_{43.5}\text{O}_{2.5}\text{N}_{0.2}\text{S}$ , used for the stoichiometric oxygen demand (SOD) determination.

### 2.3.1.2. Ferrate characterisation

The Mössbauer analysis on ferrate (2) led to relative abundance (R.A) respectively (Online Resources, *Chapitre II*) of 42% attributed to the cations Fe<sup>VI</sup>, 27% for hematite, and 28% with goethite signature (Online Ressources, *Chapitre II*). Crossed with iron content (200 g/kg) of ferrates (2), a purity of 29.8 wt % was calculated which differed from the supplier's data (38.9 wt %), probably due to deactivation of the oxidant by contact with CO<sub>2</sub> or moisture from the air during the transportation. Therefore, the oxidant dose calculated on the supplier's information was incorrect, and consequently, for all experiments with Ferrate (2), the oxidant stoichiometric amount was 0.77 SOD and not 1 SOD as for other oxidants.

### 2.3.2. Oxidized samples

#### 2.3.2.1. pH and iron mineral modifications

Oxidations impacted the solution's pH (Table 15). It differed from a drastic acidification in the case of the persulfate (pH dropped from neutral to 1), to rather basic conditions after use of permanganate (pH 9) or ferrates (pH > 13). For both ferrates, pH rose, due to the impurity (KOH) highly present in the ferrate powder, and due to the reaction. At these basic conditions, ferric sludge precipitated. Volume of dry residue, collected after freeze-drying step, was barely impacted by the oxidations, except for the ferrate (1) (less pure) whose precipitates doubled the final solid layer.

Table 15 - pH evolution of the water phase after seven days of reaction for each oxidant

Oxidant	pH (after 7 days)
Blank (water)	7.9
Fenton-like (magnetite)	6.5
Permanganate (KMnO <sub>4</sub> )	9.1
Ferrate 1 (K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> )	13.9
Ferrate 2 (K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> )	13.9
Heat activated Persulfate (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	1.2

Mössbauer analysis carried out on the extraction residue from the sample oxidized by ferrate (2) showed no remaining Fe<sup>VI</sup> in the sample after seven days (Online Resources - Figure 33, Table 16). It revealed as much sextet Fe<sup>3+</sup> attributed to Fe(OH)<sub>3</sub> as Fe<sup>VI</sup> initially present in the oxidant, attesting that ferrihydrite is the main by-product obtained from ferrate's oxidation under our conditions. Hematite and goethite phases, initially present, were not impacted by oxidation.

Table 16 - Mössbauer identification of iron forms in raw ferrate (2) and in the sample after oxidation by ferrate (2); measured at 15 Kelvin, CS Center Shift,  $\Delta$  quadrupole splitting, H hyperfine field.

FERRATE (2) + SAND 15 K	CS (mm/s)	$\Delta$	H (kOe)	Relative abundance (wt %)	attribution
		(mm/s) or $\epsilon$ (mm/s)			
Fe <sup>3+</sup> Doublet	0.36	0.51		7	Residue from the initial ferrate
Fe <sup>3+</sup> Doublet	0.48	1.27		3	Residue from the initial ferrate
Fe <sup>3+</sup> Sextet	0.36	0.1	390	43	Ferrihydrite
Fe <sup>3+</sup> Sextet	0.49	-0.07	486	31	Hematite
Fe <sup>3+</sup> Sextet	0.51	-0.08	416	16	Nano or poorly crystallized goethite FeOOH

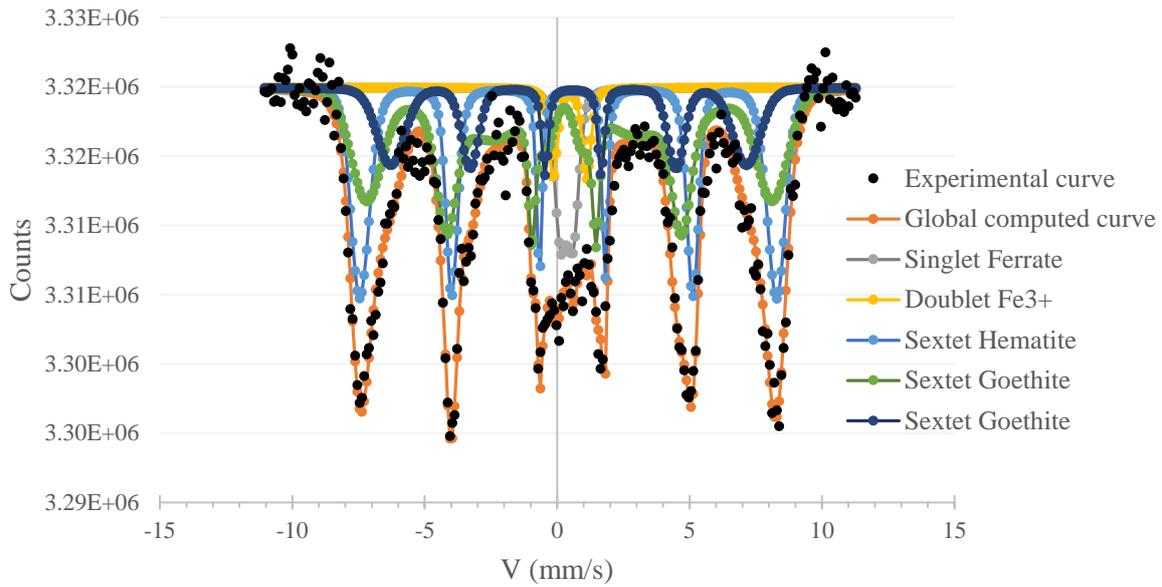


Figure 33 - Mössbauer spectra at 14 K of the extraction residue (sand and salts) after 7 days oxidation with ferrate (2)

### 2.3.2.2. Total Extractable Organic Matter EOM

#### Quantitative evolution

To be representative of the oxidation efficiency, degradation rate and weight loss were calculated based on the blank tests (Figure 34). DNAPL samples spiked and immediately following the extraction protocol ( $t_0$ ) and blanks (at room temperature) carried out in contact with water over the reaction times, showed systematically 30.0 wt % EOM mass loss, due to protocol (evaporation). Heated blanks (60°C) were losing higher EOM mass proportions: 56.2 wt %. As a matter of fact, the degradation yields calculated in this study (for EOM and later PACs) correspond exclusively to oxidation but probably underestimate degradation efficiencies, as evaporated compounds lost in the blanks may have been previously oxidized during treatment, before the freeze drying and extraction procedures responsible for evaporation. The Fenton-like reaction resulted in 34.7 wt % EOM weight loss. The two tested ferrates were more effective: Ferrate (1) and (2) induced a weight loss of 65.8%, and 44.4 %, respectively.

With 82.6 wt % and 84.4 wt %, permanganate and heat-activated persulfate resulted in the highest degradation.

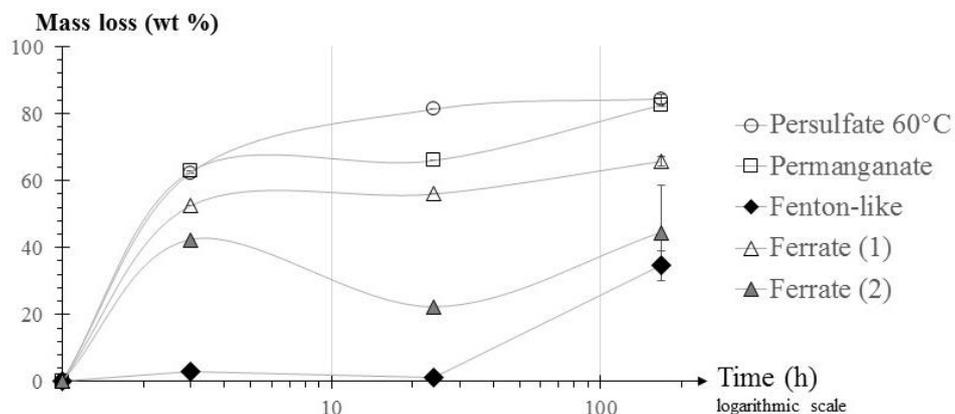


Figure 34 - Mass loss of the Extractable Organic Matter (EOM) at different oxidation times (time in logarithmic scale) for each oxidant (Fenton-like, permanganate, ferrate (1) and (2) and heat activated persulfate)

### Qualitative evolution – Fourier Transformed Infra-red Spectroscopy (FTIR) analysis

Like the initial DNAPL, FTIR spectra (Figure 31) obtained after oxidation are dominated by aromatic bands ( $\nu_{\text{CHarO}}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  and  $\gamma_{\text{CHarO}}$ ), except in the case of persulfate oxidized sample where those bands have lower intensity.

After oxidation, only EOM from permanganate and the two ferrate treated samples showed an intense  $\nu_{\text{C=O}}$  band ( $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  – Figure 31cde), suggesting an enrichment in oxygenated compounds. Neither activated persulfate nor Fenton-like oxidized sample exhibited this band.

### 2.3.2.3. Quantified PAC evolution

The PAC evolution is described by families: 16 PAHs, 2 furan O-PACs, 10 O-PAC ketones, 7 N-PACs and 4 S-PACs.

As for the EOM, the individual PAC degradation is calculated by comparison to the control sample (blanks). The concentration in those blanks, calculated in comparison to the  $t_0$  samples, showed an average decrease in PAH, O-PAC, N-PAC and S-PAC concentrations of -1.1%, -1.8% 17.2% and -1.5%, respectively. At  $60^\circ\text{C}$ , concentration decreases were higher with 46.3% for PAH, 46.4 % for O-PAC, 38.8% for N-PAC and 26.3% for S-PAC. Similarly, degradation yields are probably underestimated (especially at high temperature) by this blank-correction as oxidant may degrade part of compounds lost by evaporation due to extraction-protocol. PAH and polar-PAC (excepted O-PAC ketone) degradation

Whatever the oxidant, the degradations were intense in the beginning of the reaction (first 3 to 24 hours), before a slowing down (Figure 35).

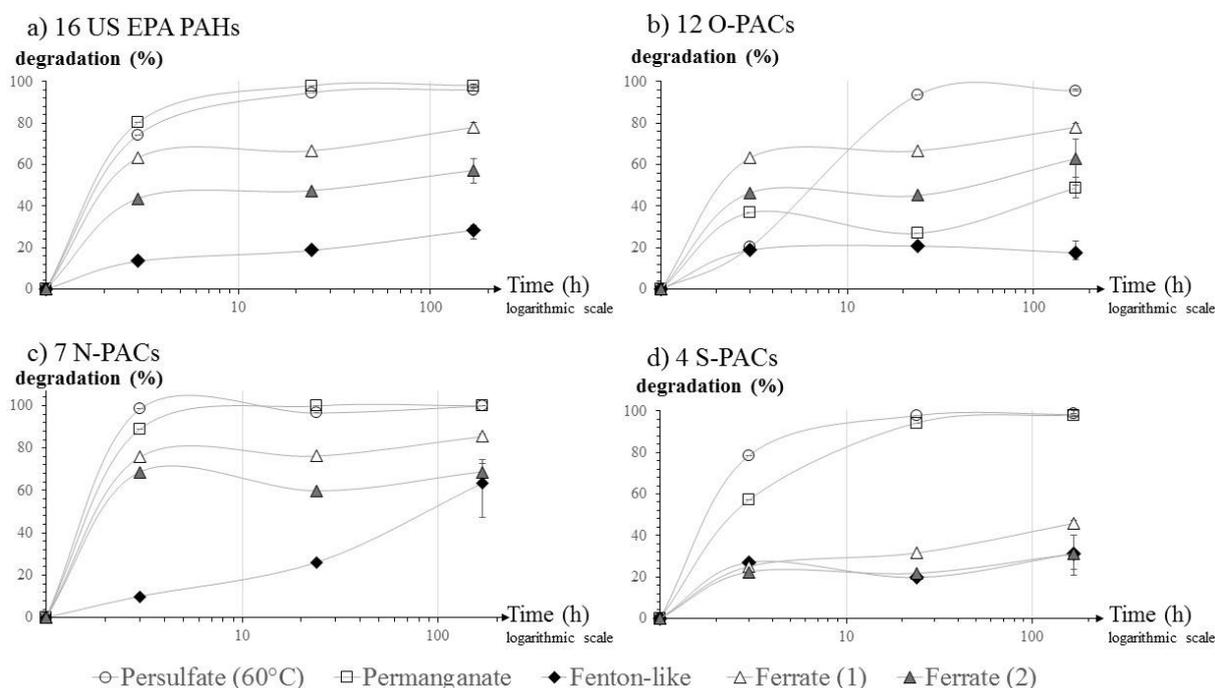


Figure 35 - Degradation of targeted molecules obtained for permanganate, activated persulfate, Fenton-like and both ferrate oxidations at 3 h, 24 h and 7 days – time in logarithmic scale: a) 16 PAHs, b) 2 furan-O-PACs, c) 7 N-PACs and d) 4 S-PACs

After one week, the highest PAC abatements were observed with heat activated persulfate and permanganate with a decrease of 96% and 98% in PAH (Figure 35a), 98.5% and 98.0% in S-PAC (Figure 35d) concentrations, respectively, and close to 100% in N-PAC content (Figure 35c, concentrations below detection limit). In the case of the two furan O-PACs, the

efficiency for the heat-activated persulfate is higher (95.7%) than the permanganate (48.8%). The Fenton-like reaction did not drastically decrease the PAC content (between 28.5% for PAHs, 17.4% for furan O-PACs, 63.7% for N-PACs and 31.2% for S-PACs). After seven days of reaction, PAH, furan O-PAC and N-PAC contents decreased of 77.9%, 78.5% and 85.6% for ferrates (1), and 57.0%, 63.0% and 68.7% for ferrates (2), respectively. In contrary, S-PAC decrease was more limited with 45.7% and 31.1% for ferrates (1) and (2), respectively.

### *O-PAC ketone formation*

Most of the 10 targeted O-PAC ketones were detected in the initial DNAPL at low concentrations or close to the GC-MS detection limit (Table 14), except for the 9H fluorenone, slightly higher (2.3 mg/g<sub>DNAPL</sub>).

During oxidation, the abundance of O-PAC ketones increased in the case of permanganate and ferrates treatments and was still high after a week (Figure 36). Their concentrations sharply rose in the beginning of the reaction (3 h) and was reduced only with permanganate oxidation after seven days. Discrepancies were observed between the two ferrates: ferrate (2) samples created lower amounts of O-PAC ketones than ferrate (1).

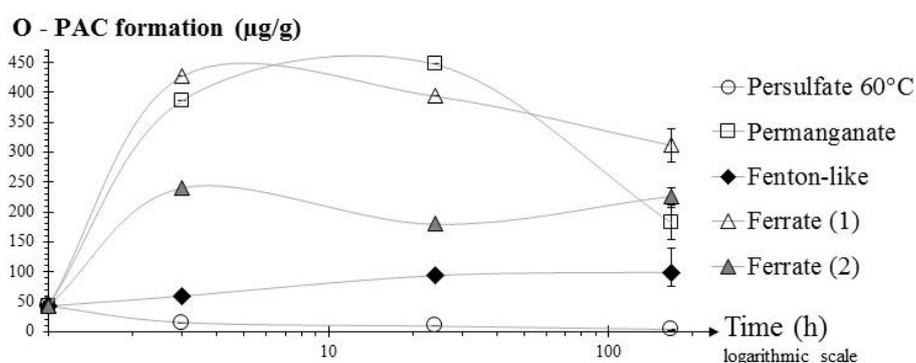


Figure 36 - Evolution of O-PAC ketone concentrations during the oxidation with permanganate, activated persulfate, Fenton-like and both ferrates (K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) – time in logarithmic scale

Results obtained with the Fenton-like reaction show a small increase in O-PAC ketone contents (from 42 to 99 µg/g after one week), whereas persulfate induced a decrease in those compound concentrations. Controls stayed constant, at 40 µg/g at 20°C and at 25 µg/g at 60°C, (data not shown).

To investigate the production of other oxygenated by-products, a silylation was performed on the organic extracts before GC-MS analysis. No alcohols or acids were detected (data not shown).

## 2.4. Discussion

### 2.4.1. Effect of the different oxidants on the pollutant content

Except for the Fenton-like oxidation, main degradation of PACs is obtained in the three first hours, and may occur even sooner than our first measurement as other studies have already shown (Biache et al., 2015; Guan et al., 2014; Hanna et al., 2008; Peng et al., 2016).

As it could be seen with the DNAPL's composition, the PACs are standing for 16.2 wt % of the DNAPL. Whatever the oxidant, the EOM depletion was higher than those 16.2%, implying that degradation affected the targeted PACs but also other compounds in the DNAPL (Table 17).

However, PACs abatement most often showed better yields than EOM decrease, suggesting that the oxidants are selective to the PACs.

*Fenton-like:* The Fenton-like reaction showed lower efficiency in EOM and PAC degradation compared to the other oxidants: 34.7 wt % and 25.2 %, respectively. The conditions used in our experiments were not optimized as the hydrogen peroxide was poured drop by drop in one single addition (can undergo auto-decomposition if too concentrated), and the catalysis was probably disturbed.

*Permanganate and persulfate:* The best abatement efficiencies were obtained for heat activated persulfate (EOM decreased by 84.4 wt % and all PACs by 94.0 %) and permanganate (EOM 82.6 wt %, PAHs 98.1 % and all PACs 76.9 %). These two oxidants have shown highest efficiencies in other comparative studies (Boulangé et al., 2019a; Lemaire et al., 2019; Liao et al., 2019, 2018). The lower yield obtained on EOM depletion than on PAHs suggest a selectivity of these oxidants towards the targeted PACs, except for permanganate with the furans. Similar results were obtained by Biache et al. (2015) on LMW PAHs in a gas plant soil and a fresh PAH-contaminated wood-treatment facility soil with permanganate oxidation: PAHs seem preferentially degraded compared to the total EOM.

*Ferrates:* Due to the lower content of Fe<sup>VI</sup> in Ferrate (2) compared to the expected value (section 3.1 – Ferrate characterization), the degradation rates obtained with Ferrate (1) are systematically higher than those of ferrate (2): 65.8 % and 44.4 % for EOM and 75.5 % and 57.1 % for total measured PACs, respectively. Consequently, estimated efficiencies based on 1 SOD have been recalculated in the case of ferrate (2) (Table 17), giving similar yields between the two ferrates.

Table 17 - Abatement (%) of total organic extract mass (EOM) and PAC family concentrations after oxidations, calculated by comparison to the blanks after seven days of oxidation. (\* recalculated for 1 SOD considering linear proportion)

Abatement (%)	Fenton-like (magnetite)	Ferrate 1 (K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> )	Ferrate 2 (K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> )	Ferrate 2 (K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> )	Permanganate (KMnO <sub>4</sub> )	Heat activated persulfate (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )
	1 SOD	1 SOD	0.77 SOD	1 SOD (recalculated*)	1 SOD	1 SOD
EOM	34.7	65.8	44.4	57.7	82.6	84.4
Σ16 PAHs	28.5	77.9	57.0	74	98.1	96.1
Σ10 O-PACs Furans	17.4	78.5	63.0	81.8	48.8	95.7
Σ5 N-PACs	63.7	85.6	68.7	89.2	100	100
Σ4 S-PACs	81.2	45.7	31.1	40.4	98.0	98.5
<b>Total PACs (without O-PAC ketones)</b>	<b>25.2</b>	<b>75.5</b>	<b>57.1</b>	<b>74.2</b>	<b>76.9</b>	<b>94.0</b>

Ferrates are very reactive and unstable in water, especially over 0.4 g/L (supplier data). The more concentrated, the more unstable the solution is (W. Wagner et al., 1952). In this study, ferrates were used above this concentration. Loss of oxidant by undesired side-reactions may explain their lower efficiency compared to permanganate or persulfate. After seven days, PACs degradation was higher than the percentage of EOM depleted (Table 17) suggesting that ferrates degrade the bulk EOM but are selective towards the PACs. Similar results were obtained by Peings et al. (2015) on wastewater effluent, where phenol was selectively oxidized despite the

occurrence of other dissolved organic matter. Only the S-PACs seemed less affected by ferrate oxidation.

The application of one SOD oxidant turned out to be successful for permanganate and persulfate. Degradation rates were slightly lower for both ferrates, but that could be explained by their auto-decomposition. The protocol was less optimized for the Fenton-like reaction. Other studies have highlighted formation of O-PACs during oxidation (Lampi et al. 2006; Lundstedt et al. 2007a; Russo et al. 2010; Biache et al. 2011; Guan et al. 2014; Peings et al. 2015; Ranc et al. 2017; Boulangé et al. 2019). That is why the monitoring of these oxygenated by-products is of importance.

#### **2.4.2. Formation of oxygenated by-products**

Because O-PACs (especially ketones) can be formed as reaction intermediates from incomplete PAH oxidation (Forsey et al., 2010; Lundstedt et al., 2007a), this study focused on ketone by-products.

With persulfate, no O-PAC ketones were generated, or were immediately degraded (Figure 32f) and the ones occurring in the initial DNAPL were consumed. Ranc et al. (2017) observed the same tendency on a contaminated soil from the vadose zone: heat activated persulfate degraded the initial O-PACs without generating new ones.

On the contrary, in case of permanganate and ferrate treatments, samples showed an enrichment in these oxygenated compounds (Figure 36).

The formation and the degradation of O-PAC ketones could be explained by the type of reactional mechanism occurring: (i) an oxido-reductive pathway with two electron-transfer like permanganate, which goes through a cyclic-ester formation before breaking into C-OH or C=O bonds (Petri et al., 2011a), (ii) the radical mechanism of activated persulfate and the Fenton-like reactions which attack the organic pollutant by hydrogen abstraction, hydroxyl addition or a single electron transfer (Bossmann et al., 1998). Mechanisms with two electron-transfer are going through formation of ketones or aldehydes, whereas radical reactions are not systematically. According to this observation, and knowing that the ferrates can follow oxido-reductive mechanism as well as a radical one (Sharma, 2013), the formation of oxygenated by-products (Figure 36) suggests that ferrates highly react, under our conditions, according to an oxido-reductive pathway. Similarly, formation of O-PAC ketones with the Fenton-like oxidation suggests that the catalytic activation was incomplete, letting hydrogen peroxide reacts by an oxido-reductive pathway (Petri et al., 2011b). This could explain its lower efficiency.

In the case of permanganate treatment, when almost all PAHs have reacted, production of O-PAC ketone stops, and their degradation starts to be visible (after 24 hours), but reaction is not complete after seven days. However, permanganate is known to be persistent in soil for several weeks (Huling and Pivetz, 2006; Lemaire et al., 2013a). With the oxidant dose of 1 SOD, batch reaction should continue further. Ranc et al. (2017) measured an oxidative activity of the permanganate even after 3 months, and also observed formation of numerous O-PAC ketones during oxidation of the contaminated coking plant soil (vadose zone, from the same site as our DNAPL), with a decrease in their concentrations after one month.

The O-PAC ketone formation obtained with ferrate (2) is about half the concentration obtained with ferrate (1). This difference is linked to the lower percentage of PACs degraded

in the case of ferrate (2), this latter being used at a lower SOD dose. The formation of O-PACs is in accordance with the study of Guan et al. (2014) who showed generation of ketones and aldehydes after ferrate oxidation of individual PAH (phenanthrene, pyrene and naphthalene). The main by-product they measured for phenanthrene degradation was the 9,10-phenanthraquinone, with 9H-fluorenone also significantly observed. Unlike this study, the DNAPL oxidized in our experiments is a mixture of many PACs, and despite its complex composition, only high production of 9H-fluorenone and, to a smaller extent, anthraquinone were observed.

## 2.5. Conclusion

Batch oxidation of DNAPL were carried out in order to compare oxidants commonly used for soil treatment to ferrates (mainly studied for water treatments), in terms of PAC (PAH and polar PAC) degradation and oxygenated-PAC formation.

The Fenton-like reaction with magnetite addition was not successful on our samples probably due to problems with the catalytic activation (single H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition...).

Thanks to its radical activation, heat activated persulfate degraded almost all pollutants with no O-PAC ketone formation. Its main drawback is the massive decrease in pH and high increase in ionic strength (sulfate release). An alternative could be the use of an alkaline activation to limit pH decrease. However, ionic strength would still be increased in the water.

Permanganate was also very effective for DNAPL degradation. However, its oxido-reductive pathway and slower reactivity led to O-PAC ketone generation, and it released manganese salts (MnO<sub>2</sub> and KMnO<sub>4</sub>) which are known to have an impact on life redevelopment (Sirguy et al., 2008).

Ferrate's efficiency was attested for the degradation of a complex PAC mixture (DNAPL) from a polluted site, measured on sand, but it highly rose the pH. Despite its use in high concentration (therefore unstable), it showed high degradation yields. The relatively high production of O-PAC ketones observed in our experiments suggests that oxidation followed an oxido-reductive pathway, similarly to the permanganate. Even if this potential O-PAC formation needs to be followed for field applications, this oxidant has the advantage of turning into nontoxic ferric sludge (which can adsorb and flocculate the remaining pollutants, data not observed in this study as water was freeze-dried).

The industrial production of ferrates is not currently fully developed, the ferrate powder is still very expensive today. Therefore, DNAPL degradation by ferrate on solids should be economically improved. Especially, some experiments with low concentrations of ferrate could be interesting to limit the self-degradation of the oxidant. Moreover, thanks to the presence of ferric sludge and other iron species (hematite, goethite) in the ferrate powders we used, a combination of ferrates with hydrogen peroxide as Fenton-like reaction could be tested to investigate if a synergy exists between the two oxidants, as other studies seem to reveal (Lacina and Goold, 2015). Therefore, new batches on DNAPL spiked sand are planned to explore those ideas. Additionally, some batches will be conducted on DNAPL contaminated soil, instead of sand, to optimize the treatment and understand the impact of the soil's mineralogy and natural organic matter on oxidation reactions.

**Declaration of interest:**

*Funding:* This study was funded by the French Environmental Agency (ADEME) and the French National Association for Research and Technology (ANRT). The funding sources had no other involvement in this study.

*Conflict of interest:* the authors declare that they are no conflict of interest.

**Acknowledgement**

This work was supported by the French Environmental Agency (ADEME) and the French National Association for Research and Technology (ANRT). The funding sources had no other involvement in this study. We thank ARCELORMITTAL FRANCE for the assistance provided in the BIOXYVAL project, particularly for the provision of a site that allowed proper execution of the project's work. We also thank the GISFI (French Scientific Interest Group – Industrial Wasteland) for materials and Mr G. Bessaque from GeoRessources for his help in designing/constructing useful equipments. Dr Mustapha Abdelmoula from LCPME- UMR 7564 is acknowledged for performing the Mössbauer experiments and his expertise in Mössbauer spectroscopy, and both Jérôme Frayret from IPREM, UMR CNRS/UPPA 5254 and Jan Slunski from NanoIron are thanked for providing the ferrate powders and for their help in understanding the behaviour of this oxidant.

The anonymous reviewers are thanked for their constructive comments to improve the paper's quality.

**References**

*Par souci de clarté, les références ont été rassemblées dans la partie Références Bibliographiques à la fin de ce manuscrit.*

### 3. Seconde série d'expériences en condition batch : Oxydations sur la terre du Site (S-COK)

#### 3.1. Protocole

Une fois les résultats sur sable obtenus, le permanganate, le persulfate activé et le ferrate (2) sont sélectionnés pour répéter l'expérience en présence d'un encaissant, à savoir de la terre du site de l'ancienne cokerie (4 g, préalablement extraite au DCM tamisée à 2 mm et broyée pour obtenir une granulométrie inférieure à 500  $\mu\text{m}$ ). Les caractéristiques de ce matériau sont présentées dans le Chapitre II. Le protocole de dopage par le DNAPL<sub>ev</sub> est identique à celui des essais sur le sable de Fontainebleau.

Seuls les tests d'oxydation par les ferrates et les témoins (eau à température ambiante) associés sont réalisés à 3 h, 24 h et 7 jours. Le permanganate et le persulfate et le témoin à 60 °C n'ont été étudiés que pour une durée de traitement d'une semaine (en triplicat).

#### 3.2. Résultats et discussion

##### 3.2.1. Dégradation de la MOE et des CAP

Les pertes de masse de la MOE au cours du temps (3 h, 24 h et 7 j), présentent des évolutions similaires à celles des expériences réalisées sur sable. Seuls les résultats à 7 jours seront présentés (Figure 37).

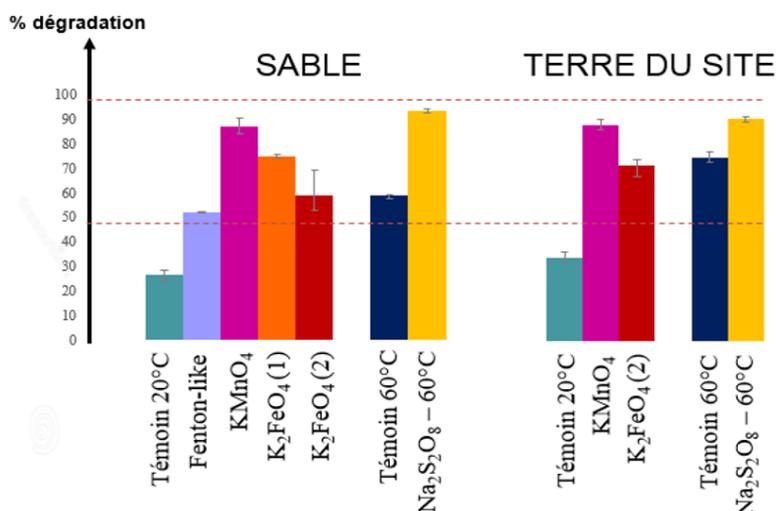


Figure 37 - Perte de masse de la Matière Organique Extractible (MOE) après une semaine de réaction, comparaison des différents oxydants sur sable (gauche) et sur la terre de cokerie S-COK (droite)

Les teneurs en MOE des témoins eau (20 °C) de la terre du site (S-COK) montrent la même évolution que celle obtenue avec le sable. Le ferrate (2), utilisé à 0,77 DSO, induit une diminution des teneurs en MOE plus importante avec S-COK (70,4 %<sub>m</sub>) que dans le cas du sable (59,0 %<sub>m</sub>). Or, la présence de l'encaissant devrait plutôt induire une consommation supplémentaire en oxydant, du fait de la demande du sol en oxydant (cf. Chapitre II, § 5.2.4.2).

Le permanganate et le persulfate activé (60 °C) sont aussi efficaces que dans le cas du sable et conduisent respectivement à 86,8 %<sub>m</sub> et 89,4 %<sub>m</sub> de perte de masse totale. Les constituants

du sol (matières organiques non extractibles résiduelles, phases minérales oxydables...) ne semblent donc pas (ou peu) avoir d'incidence sur la consommation de ces deux oxydants dans nos conditions expérimentales.

Les rendements d'oxydation des HAP et CAP polaires sont calculés en fonction des témoins eau, pour lesquels les pertes en CAP atteignent jusqu'à 15% pour les essais batch à 20 °C (incertitude de mesure du dosage GC-MS), et 76 % dans le cas des témoins à 60 °C, impactant ainsi l'interprétation des résultats avec le persulfate activé, même si celui-ci agit probablement sur les polluants avant leur perte par évaporation.

Les abattements après 7 jours sont comparés pour les deux conditions expérimentales (sable et terre S-COK) afin d'évaluer l'efficacité des autres oxydants (Figure 38).

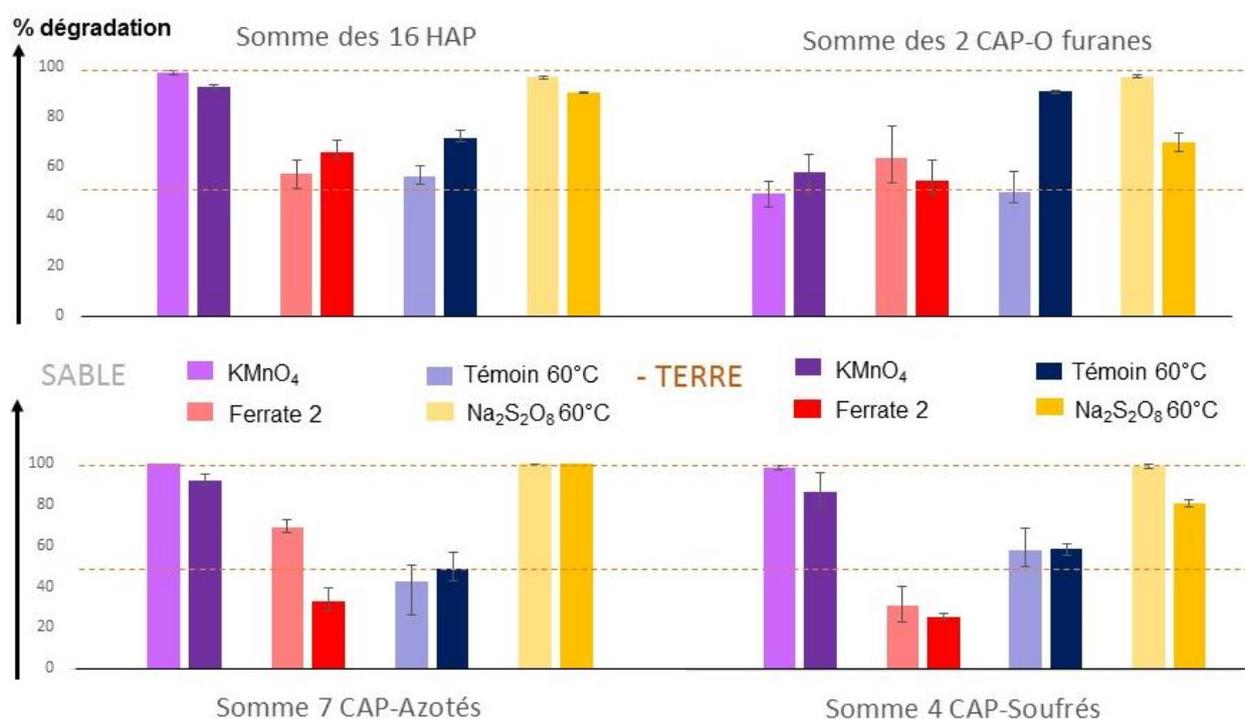


Figure 38 - Dégradation des 16 HAP et CAP-O furanes après 7 jours de réaction pour chaque oxydant, comparaison des résultats obtenus sur le sable et sur la terre du site

Dans l'ensemble, les abattements obtenus sont similaires entre les expériences réalisées sur le sable et sur la terre du Site de cokerie (S-COK), excepté dans deux cas : les CAP-N sont moins dégradés par les ferrates (2) sur S-COK que sur sable, et le témoin à 60 °C perd la quasi-totalité de ses CAP-O furanes sur S-COK comparé au résultat obtenu avec le sable. L'interprétation des rendements calculés pour le persulfate activé est tributaire de ceux mesurés pour le témoin à 60 °C. Celui-ci montrant des concentrations en CAP plus faibles pour la terre que pour le sable, les rendements de l'oxydant s'en trouvent abaissés mathématiquement.

L'impact de l'encaissant (S-COK) sur l'efficacité de l'oxydation totale du DNAPL comme des CAP semble donc faible dans les essais de type batch. Ce résultat est surprenant par rapport au test de Demande du Sol en Oxydant mené avec le permanganate de potassium sur cette terre extraite et broyée. En effet, il révélait une consommation importante en oxydant : 396 g<sub>KMnO<sub>4</sub></sub>/kg<sub>SOL</sub> après 48 h. Le protocole expérimental utilisé pour les essais en batch correspond à 216 g<sub>KMnO<sub>4</sub></sub>/kg<sub>SOL</sub> total ajouté, or l'intégralité de cet oxydant n'est pas dégradé après 48 h. Il est possible que la consommation en permanganate lors du test DSO sur la terre seule soit liée à une réaction au contact de certains métaux et/ou minéraux du sol, en plus de la

dégradation des composés organiques anthropiques encore présents dans la terre. Le recouvrement des particules de terre par le DNAPL lors du dopage pourrait permettre de limiter cette consommation d'oxydants au contact de la matrice.

Table 18 - Rendements de dégradation des Composés Aromatiques Polycycliques mesurés après 7 jours de réaction sur la terre de cokerie pour chaque oxydant

	<b>Permanganate</b>	<b>Persulfate activé</b>	<b>Ferrate (2) 0,77 DSO</b>	<b>Ferrate (2) recalculé pour 1 DSO</b>
MOE	86,8	89,4	70,4	91,4
HAPs	92,2	90	65,8	85,5
CAP-O furanes	57,3	69,6	54,1	70,3
CAP-N	91,5	100	32,4	42,1
CAP-S	86,4	80,5	26	33,8

Le ferrate (2) s'est montré peu efficace pour dégrader les CAP-N et CAP-S. Comme la concentration de Fe<sup>VI</sup> initiale est de 0,77 DSO, les abattements théoriques pour une DSO ont été recalculés (Tableau 18). Les extrapolations montrent que les abattements seraient du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les deux autres oxydants.

Contrairement aux observations sur le sable, aucune sélectivité de l'oxydant envers les HAP ou CAP ne semble être mise en évidence par rapport à la perte de MOE totale (résultats similaires).

### 3.2.2. Sous-produits d'oxydation

#### 3.2.2.1. Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier de la MOE

L'analyse IRTF des résidus d'extraction secs donne des résultats semblables à ceux obtenus sur sable. Seuls le permanganate et le ferrate (2) montrent l'apparition de la bande  $\nu_{C=O}$  très intense, signe de la formation de cétones/aldéhydes.

Le persulfate activé montre une intensité relative des bandes aromatiques plus faible que les bandes aliphatiques, signe de la persistance de chaînes aliphatiques dans la MOE résiduelle. De nouveau, il semble que le persulfate activé dégrade de façon privilégiée les cycles aromatiques.

Comme dans le cas des expériences sur le sable, ces observations sur la terre S-COK permettent d'identifier les mécanismes réactionnels prédominants des différents oxydants : oxydo-réduction pour le ferrate et le permanganate et radicalaire pour le persulfate activé.

#### 3.2.2.2. Analyse moléculaire par GC-MS : formation de CAP-O cétones

En cohérence avec les résultats issus des mesures réalisées par infrarouge et avec les résultats issus des expériences sur sable, les analyses de la MOE des terres traitées par GC-MS après silylation n'ont pas permis de détecter la présence d'acides ou d'alcools.

L'évolution de la concentration en CAP-O cétones au cours de l'oxydation par le ferrate (2) dans le S-COK indique des concentrations produites plus élevées que pour les tests sur sable. Une forte réactivité est observée en début de traitement (3h), puis diminue ou cesse, montrant une concentration stable des CAP-O cétone. Le ferrate (2) est utilisé à une concentration pour

laquelle il n'est pas stable dans le temps (donnée fournisseur), il réagit donc rapidement sur la pollution, mais se désactive en parallèle par réaction sur l'eau et par auto-décomposition.

Les concentrations en CAP-O cétones obtenues après une semaine de réaction peuvent être comparées à celles générées sur sable (Figure 39).

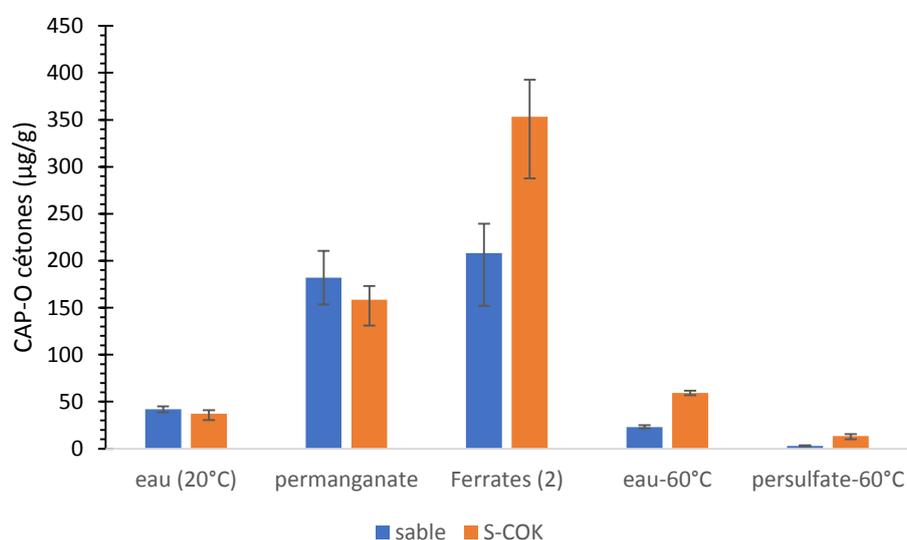


Figure 39 - Formation de CAP-O cétones après 7 jours de réaction, comparaison Sable – S-COK

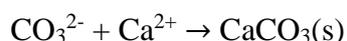
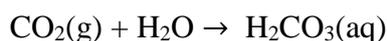
Le persulfate dégrade les CAP-O cétones en quantités légèrement inférieures que sur le sable mais n'en génère pas de nouveaux, ce qui est cohérent avec son mécanisme de type radicalaire (comme évoqué auparavant). Le permanganate en revanche forme des cétones, principalement de la 9H-fluorénone et de l'antraquinone (de même que pour le sable).

Le ferrate (2) dégrade une quantité plus importante de HAP et CAP, expliquant ainsi la plus grande quantité de CAP-O cétones formées par rapport aux expériences avec le sable.

### 3.2.2.3. Suivi du CO<sub>2</sub> émis

La concentration en CO<sub>2</sub>, formé lors de la minéralisation des composés organiques, dans l'espace de tête des flacons lors des expériences d'oxydation a été mesurée tout au long de l'expérience. Les mesures réalisées sur les contrôles (eau) ne montrent pas de formation de CO<sub>2</sub> tout au long de ces 7 jours.

Les oxydations réalisées avec les ferrates et le permanganate n'induisent pas non plus de production de CO<sub>2</sub>. Il est possible que le pH basique du milieu réactionnel ait induit un piégeage du CO<sub>2</sub> formé par dissolution aqueuse sous forme de carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, suivi d'une précipitation de minéraux carbonatés, selon les réactions (équation 36).



Équation 35 – Système calo-carbonique : dissolution du CO<sub>2</sub>, formation de carbonates

Le traitement au persulfate acidifiant le milieu provoque une dégradation des carbonates de la terre du site, libérant ainsi une quantité importante de CO<sub>2</sub>. La production issue de la dégradation des composés organiques ne pouvant être discriminée de celle due à la dissolution

des carbonates, il n'est pas possible de déterminer si le traitement au persulfate induit une minéralisation complète des composés organiques.

### 3.2.3. Impact des traitements sur le solide

**Foisonnement :** Après lyophilisation, le volume du résidu solide par rapport au volume initial augmente de 12,9% pour le permanganate, 30,4% pour le persulfate et 43,9% pour le ferrate (2). Rappelons que ce chiffre comprend également les sels dissous précipités lors de la lyophilisation (les sous-produits du persulfate sont supposés solubles, alors que permanganate et ferrates génèrent des précipités solides). Dans le cadre des expériences réalisées sur le sable, l'augmentation de volume du résidu sec était de 17%, 27% et 15% pour le permanganate, le persulfate et le ferrate (2) respectivement. Si les oxydations avec le permanganate et le persulfate donnent des volumes similaires entre sable et sol S-COK, le ferrate (2) montre un foisonnement presque 3 fois plus important. Cependant, la densité du lit de poudre ainsi tassé (mélange de sable, bentonite et résidus ferriques) indique une valeur de 1,05 kg/L à la suite des tests sur sable pour seulement 0,97 kg/L pour les essais sur la terre. Le protocole de compactage du lit de poudres semble donc moins optimisé sur les résidus issus des oxydations de ferrates sur la terre. La lyophilisation de la bentonite sépare les feuillets d'argiles (Figure 40) et génère une poudre volumineuse avant tassage. Peut-être la présence de certains sels/composés issus de la terre stabilisent, en présence des précipités ferriques, les feuillets et limitent leur désagrégation lors du tassage, augmentant le volume final.

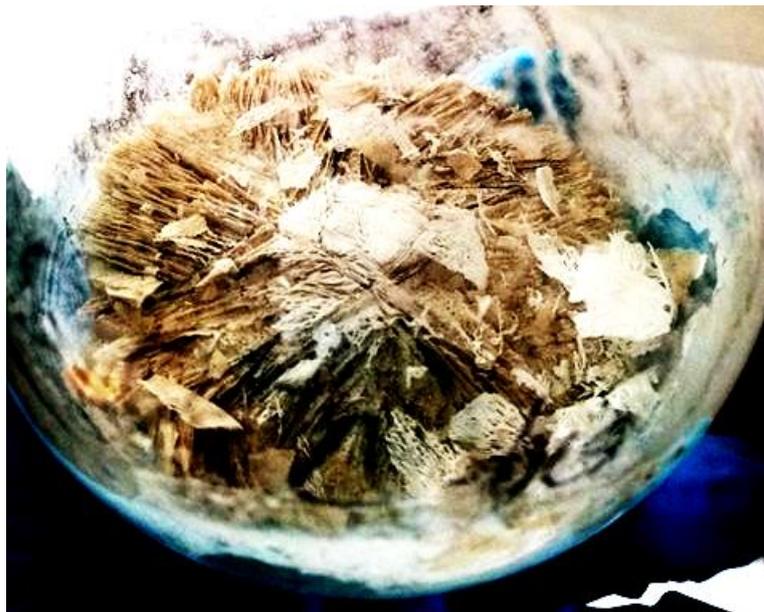


Figure 40 - Photographie des séparations de feuillets d'argiles du au sein des résidus secs suite à la lyophilisation, batch de terre S-COK traité par le ferrate (2)

**Analyses DRX :** Les analyses par DRX des résidus solides après extraction au solvant permettent d'identifier (i) les phases minérales cristallisées issues du sol S-COK initial, et (ii) les précipités formés suite aux oxydations. Dans le cas du traitement avec le persulfate activé (60°C), le résidu solide contient des sulfates de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ), du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), et des sulfates de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Le pic de calcite cristallisée ( $\text{CaCO}_3$ ) mesuré sur le diffractogramme de la terre n'est plus visible dans l'échantillon traité par le persulfate (contrairement aux autres échantillons), ce qui est cohérent avec la dissolution du minéral en milieu acide induisant un dégagement de  $\text{CO}_2$  (données non montrées).

Pour les oxydations réalisées avec le permanganate, des pics de très faible intensité sont mesurés et semblent correspondre à des oxydes de manganèse ( $MnO_2$ ).

L'analyse DRX des résidus issus de l'oxydation avec le ferrate (2) montre deux signaux supplémentaires à l'empreinte initiale de la terre S-COK : l'une semble correspondre à de l'hématite ( $Fe_2O_3$ ), et un très faible signal pouvant être de l'hydroxyde de fer ( $Fe(OH)_3$ ) faiblement cristallisé. Compte tenu du fait que l'échantillon de terre contient initialement une proportion importante de calcite, il n'est pas possible de corroborer l'hypothèse d'une formation de carbonates suite à la minéralisation de la matière organique au cours de l'oxydation (pas de différence significative dans la proportion des pics). Il est aussi possible que ces nouveaux précipités soient amorphes et donc, qu'ils ne soient pas visibles sur les diffractogrammes.

**Analyses Mössbauer :** Les analyses Mössbauer de la terre S-COK après oxydation avec le Ferrate (2) sont comparées avec les résultats obtenus sur la terre initiale (Figure 41, Tableau 19).

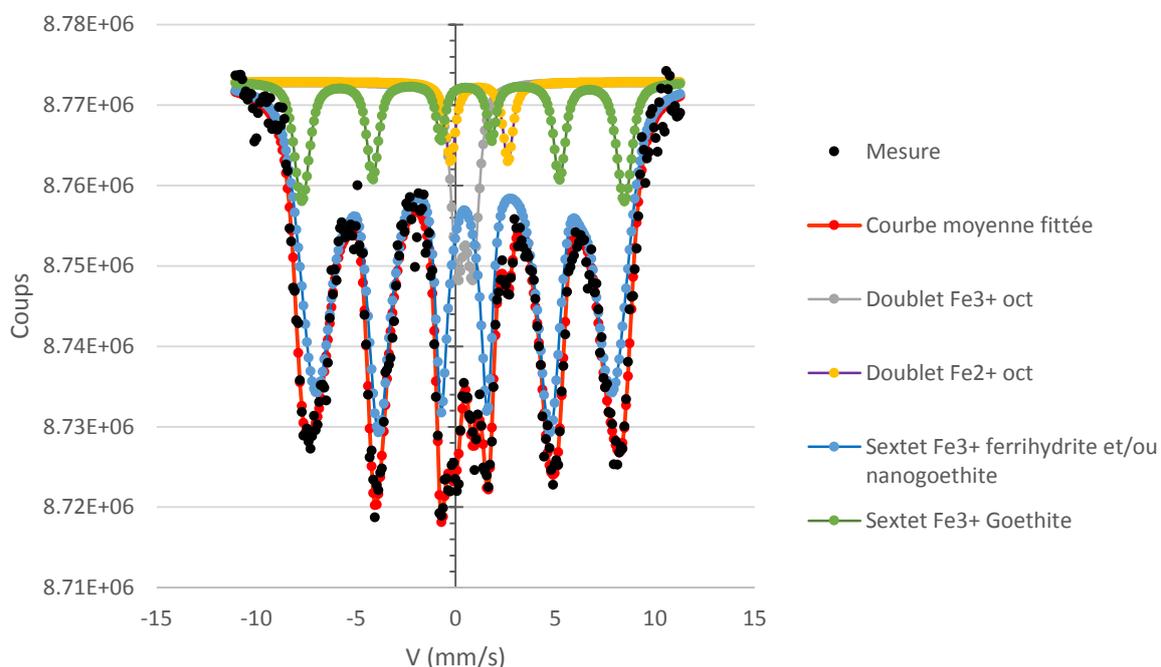


Figure 41 - Spectres Mössbauer obtenus à 14-15 K sur la terre S-COK traitée par le ferrate (2) après 7 jours d'oxydation

Table 19 - Identification Mössbauer (à une température de 15 K) des formes de fer présentes dans l'échantillon de terre oxydé par le ferrate (2) après 7 jours (CS Center Shift,  $\Delta$  quadrupole splitting, H hyperfine field).

<b>FERRATE + S-COK (15 K)</b>	<b>CS (mm/s)</b>	<b><math>\Delta</math> (mm/s) ou <math>\epsilon</math> (mm/s)</b>	<b>H (kOe)</b>	<b>Abondance relative (%m)</b>	<b>attribution</b>
Doublet $Fe^{3+}$ oct	0,47	0,77		7	résidu ferrate initial
Doublet $Fe^{2+}$ oct	1,18	2,88		3	chromite S-COK
Sextet $Fe^{3+}$ ferrihydrite	0,42	-0,006	401	78	ferrifdrite $Fe(OH)_3$ et/ou nanogoethite
Sextet $Fe^{3+}$ Goethite	0,48	-0,08	501	12	goethite $FeOOH$

Elles montrent essentiellement une forte concentration en ferrihydrite. L'abondance relative de la goethite, pourtant très présente dans la terre initiale (56% d'Abondance relative), est abaissée (12%) par dilution par rapport aux précipités des sous-produits de l'oxydant.

**Analyse ICP-OES :** La concentration en fer total mesurée par ICP-OES de la terre du S-COK, oxydée par le ferrate (2), est de 103 g<sub>Fe</sub>/kg en moyenne (triplicat). Cette valeur correspond à l'apport de fer du ferrate, de la terre et de la bentonite ajoutée au milieu pour stabilisation.

### **3.2.4. Conclusions sur les oxydations du DNAPL<sub>ev</sub> en conditions de batch avec la terre de cokerie**

Les abattements mesurés lors des expériences réalisées en batch sur la terre S-COK présentent des tendances très voisines des valeurs obtenues lors des essais batchs réalisés sur le sable.

Le persulfate activé induit des dégradations importantes des teneurs en MOE et en CAP sans formation de CAP-O cétones. L'acidification du milieu a été fortement réduite par le pouvoir tampon du sol (dissolution des carbonates – pH final à 6,3).

Les valeurs des abattements obtenus pour le permanganate sont très proches de celles obtenues lors des expériences sur sable. La formation de CAP-O cétones après une semaine d'oxydation est également similaire à la production obtenue lors de ces précédents essais.

Le ferrate (2) génère une dégradation plus importante des polluants que celle observée sur sable. Celle-ci s'accompagne également d'une hausse de la production de CAP-O cétones.

Ces résultats semblent conforter le choix de ces oxydants pour dégrader une pollution de type DNAPL dans une matrice sol. Bien entendu, les batchs sont des milieux simplifiés, facilement homogénéisés et chauffés, ils réunissent des conditions propices au bon déroulement de la réaction. Il est nécessaire de compléter cette étude avec des essais en condition dynamique, plus représentatif d'une situation réelle par injection des oxydants au travers d'une colonne de sol.

Avant cela, une dernière série d'essais en condition batch a été menée pour évaluer d'autres possibilités d'utilisation des ferrates dans le cadre de traitements par oxydation.

## **4. Tests complémentaires d'optimisation de l'utilisation des ferrates**

### **4.1. Objectifs**

Cette dernière série a eu pour objectif d'explorer deux pistes d'optimisation de l'emploi des ferrates :

- Utiliser les ferrates à des concentrations faibles, proches de celles conseillées par les fournisseurs, même si la dose utilisée est nettement plus faible que la DSO nécessaire pour détruire en théorie l'ensemble de la pollution présente. Néanmoins, travailler à basse concentration assure une plus grande stabilité de l'oxydant. Dans cette configuration, deux essais sont menés pour évaluer si la présence de précipités ferriques accélère la décomposition des ferrates et limite leur efficacité. Pour cela, deux configurations d'injections dans les réacteurs batch ont été testées : (i) ajouter le ferrate en une fois au début de la réaction, et (ii) effectuer des ajouts séquentiels (de concentration plus faible).

- Combiner les ferrates avec une réaction de type Fenton. Lacina and Goold, (2015) semblent en effet observer un effet synergique de l'emploi de ferrates avec du peroxyde d'hydrogène sur leurs essais pilotes (traitement de l'eau). Un catalyseur de la réaction de Fenton moins cher peut être employé (ex : sulfate de fer), mais si une interaction positive est observée entre ces deux oxydants, elle peut être intéressante à mettre en œuvre dans le cadre d'une dépollution d'eaux souterraines.

## 4.2. Protocole

De nouveaux essais ont donc été menés sur sable dopé, comme détaillé dans la partie "Matériels et méthodes". Ne possédant plus de DNAPL<sub>ev</sub> préalablement préparé et le temps nécessaire pour en reproduire, les expériences ont été réalisées avec le DNAPL 2 dilué dans du DCM à 17 g/L (DNAPL 2 cf. Tableau 8). Il contient plus de composés volatils, ce qui rend le risque de pertes par évaporation plus important, mais permet d'intégrer le suivi des composés de faible poids moléculaire du DNAPL.

Plusieurs tests de « référence » ont été réalisés :

- un « blanc » à l'eau et biocide,
- le peroxyde d'hydrogène seul à 1 DSO,
- le ferrate (2) en quantité catalytique (210-215 mg d'Envifer dans chaque ballon) ajouté en une fois (concentration de 4,2 - 4,5 g/L),
- le ferrate (2) en quantité catalytique ajouté en 5 fois, le premier ajout était sous la forme de 50 mL d'une solution à 0,84 g/L puis les suivants sous la forme de 42 mg de poudre d'Envifer versés directement dans le milieu réactionnel.

Les essais d'oxydation ont été combinés comme suit :

- peroxyde d'hydrogène (1 DSO) et ferrate (2) (catalyseur, 1 ferrate pour 20 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molaire) à pH non contrôlé (pH à 12 en fin de réaction) avec un unique ajout initial de ferrate,
- peroxyde d'hydrogène (1 DSO) et ferrate (2) (catalyseur) à pH non contrôlé (pH à 12 en fin de réaction) avec un ajout séquentiel du ferrate toutes les 24 h,
- peroxyde d'hydrogène (1 DSO) et ferrate (2) (catalyseur) ajouts séquentiels à pH 3 pour comparaison avec les deux réactions de type Fenton suivantes :
  - un Fenton classique : peroxyde d'hydrogène (1 DSO) + sulfate de fer II à pH 3,
  - un Fenton : peroxyde d'hydrogène (1 DSO) + sulfate de fer II à pH non contrôlé.

Le peroxyde d'hydrogène a toujours été ajouté de façon séquentielle en 5 additions.

Le test de Fenton à pH 3 a consisté à mettre en contact l'échantillon d'abord avec du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, puis avec de l'acide et du sulfate de fer. Le test à pH non fixé s'est vu ajouter le sulfate de fer puis le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La solution s'est naturellement acidifiée (pH 2 après 7 jours).

## 4.3. Résultats et discussion

### 4.3.1. Évolution de la Matière Organique Extractible

Les échantillons issus de ces essais batchs ont été analysés après 7 jours de réaction. La perte de masse en MOE observée sur le témoin (eau) est forte : 54,0%<sub>m</sub> en lien probable avec l'évaporation des composés volatiles présents en plus grande quantité dans le DNAPL utilisé (DNAPL 2) que dans le DNAPL<sub>ev</sub> des autres séries batch.

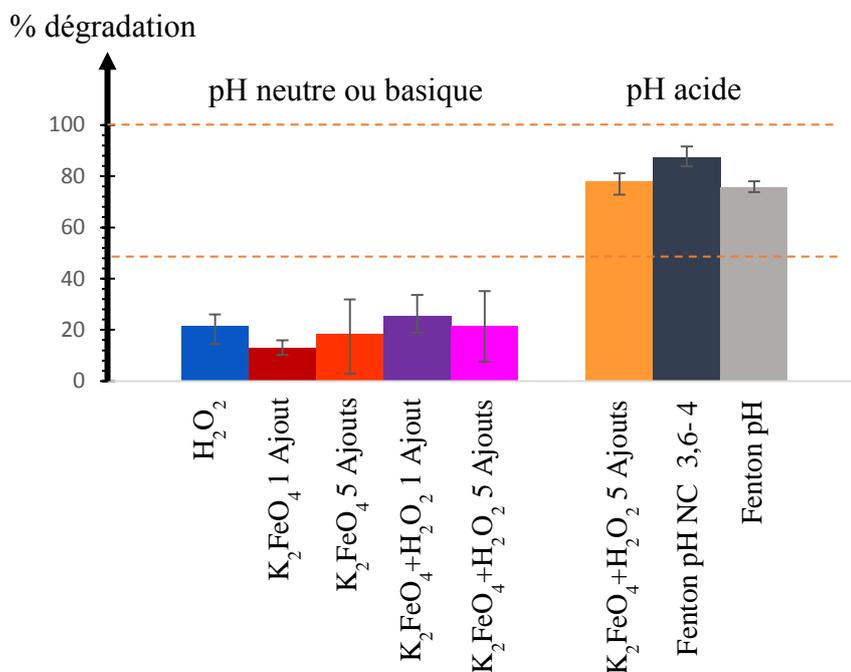


Figure 42 - Perte de masse de MOE calculée par rapport au témoin eau pour chaque oxydant après 7 jours de réaction (NC = non contrôlé)

Lors de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène (sans catalyse), la perte de MOE est en moyenne de 21,6%<sub>m</sub> (par rapport au témoin eau), (Figure 42). Le peroxyde d'hydrogène non catalysé se montre peu adapté pour dégrader le DNAPL. Ceci est cohérent avec les résultats issus des oxydations Fenton-like (magnétite) dans les séries batchs précédentes.

Le ferrate (2), à faible concentration, est testé soit par un apport initial, soit par des ajouts séquentiels (5 additions), pour une concentration totale identique : 1 ferrate pour 20 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (molaire). Le peroxyde d'hydrogène est employé à une DSO, donc (en prenant en compte la pureté réelle des ferrates) une concentration de 0,059 DSO en ferrate (2), i.e. plus de dix fois moins concentré que pour les premiers essais. Les rendements de dégradation sont bas, compatibles avec la faible dose d'oxydant utilisée, et du même ordre de grandeur : 13%<sub>m</sub> avec un unique ajout pour 18,3%<sub>m</sub> avec 5 ajouts. L'incertitude de mesure ne permet pas de distinguer une différence significative entre ces deux modes d'apport en ferrate. En revanche, il est possible de confirmer que la présence de précipités ferriques lors des ajouts répétés de ferrates n'altère pas l'efficacité de l'oxydant.

La combinaison du ferrate avec le peroxyde d'hydrogène à pH 12,2 n'a pas donné des abattements plus importants : 25,7%<sub>m</sub> de perte de masse en MOE pour un ajout et 21,4%<sub>m</sub> en additions séquentielles, résultats du même ordre de grandeur que le peroxyde d'hydrogène seul. Contrairement à nos résultats, Lacina and Goold, (2015) qui réalisaient des essais sans

ajustement de pH (proche de 7), nos conditions de pH élevé n'ont probablement pas permis une bonne activation de la réaction. De plus, les abattements obtenus ne sont pas égaux à la somme des abattements obtenus pour les deux oxydants pris séparément, indiquant une possible compétition.

Le Fenton classique catalysé par du fer II à pH 3 donne de forts abattements : 75,8%<sub>m</sub> calculés par rapport au témoin eau, correspondant à 88,8%<sub>m</sub> de perte massique de la MOE par rapport au dopage initial en DNAPL, signe que l'oxydation est efficace sur l'ensemble de la pollution.

Le test Fenton à pH non contrôlé s'est avéré être une forme de réplica du Fenton classique car la solution s'est naturellement acidifiée après quelques heures de contact entre le peroxyde d'hydrogène et le sulfate de fer II (le pH initialement à 7,2 diminue ensuite entre 3,6 et 4). La perte de MOE est en moyenne de 87,3%<sub>m</sub> par rapport au témoin eau.

Le traitement à pH acide du mélange ferrate-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donne des résultats similaires au Fenton classique : 77,9%<sub>m</sub> d'abattement de la MOE. Le mécanisme réactionnel est probablement similaire : les ferrates sont très instables à pH acide et vont se dégrader rapidement, générant du fer III sous forme de Fe<sup>3+</sup> (milieu acide), avec peut-être des Fe<sup>2+</sup> capables de catalyser la réaction de Fenton (chacun à une cinétique différente, le Fe<sup>2+</sup> étant le catalyseur direct, et le Fe<sup>3+</sup> étant régénéré en Fe<sup>2+</sup> par réaction avec le peroxyde d'hydrogène) (Munoz et al., 2015).

Les incertitudes de mesures et les résultats très proches ne permettent pas de déterminer une différence significative avec les oxydations obtenues par les deux modes d'activation de la réaction de Fentons (Ferrate ou sulfate de fer II).

#### 4.3.2. Dégradation des HAP et CAP-polaires

Les teneurs en CAP du témoin (eau) montrent une perte variable selon la famille de composés : 37,6% pour 17 HAP, 8,3% pour les 2 CAP-O furanes, 83% et 48% pour les CAP-N et S respectivement. Pour ces deux dernières familles, ces fortes pertes sont probablement liées aux faibles concentrations initiales dans le DNAPL. Les abattements après oxydation ont été recalculés en fonction de ce témoin eau (Figure 43, Tableau 20).

Le peroxyde d'hydrogène seul ne semble pas efficace pour dégrader les HAP et CAP-O furanes. En revanche, un fort abattement est obtenu pour les CAP azotés. Le peroxyde d'hydrogène lors de sa réaction oxydo-réductrice semble sélectif envers les composés azotés et, dans une moindre mesure, pour les CAP-soufrés, ces composés étant plus riches en électrons.

Le ferrate (2) en quantité catalytique se montre un peu moins efficace sur les HAP et CAP-O furanes que sur l'ensemble de la pollution (MOE) avec 8 à 10% de dégradation des HAP, et 5 à 9% d'abattement des deux furanes, respectivement pour un unique ajout et des additions séquentielles. Leur faible efficacité pour dégrader les CAP soufrés déjà mise en évidence lors des tests sur sable est confirmée dans ces essais. En revanche, un abattement plus élevé est obtenu pour les CAP-N avec en moyenne 35% (1 ajout) et 25% (séquentiel) de dégradation.

Lorsque 0,77 DSO de ferrate (2) était employé sur sable, la dégradation obtenue s'élevait à 1,0 µg<sub>HAP</sub>/g<sub>ferrates</sub> (par gramme du produit brut et non de sa concentration en Fe<sup>VI</sup>) et 0,6 µg<sub>CAP-O</sub>/g<sub>ferrates</sub>. En concentration catalytique, soit pour 0,059 DSO, les rendements obtenus sont de 2,1 et 2,8 µg<sub>HAP</sub>/g<sub>ferrates</sub> et 0,6 et 1,1 µg<sub>CAP-O</sub>/g<sub>ferrates</sub> respectivement lors d'un unique ajout du réactif ou avec 5 ajouts séquentiels. L'emploi des ferrates à plus faible concentration améliore leur efficacité, probablement par réduction des réactions indésirables (auto-décomposition et désactivation par réaction avec l'eau).

## % dégradation

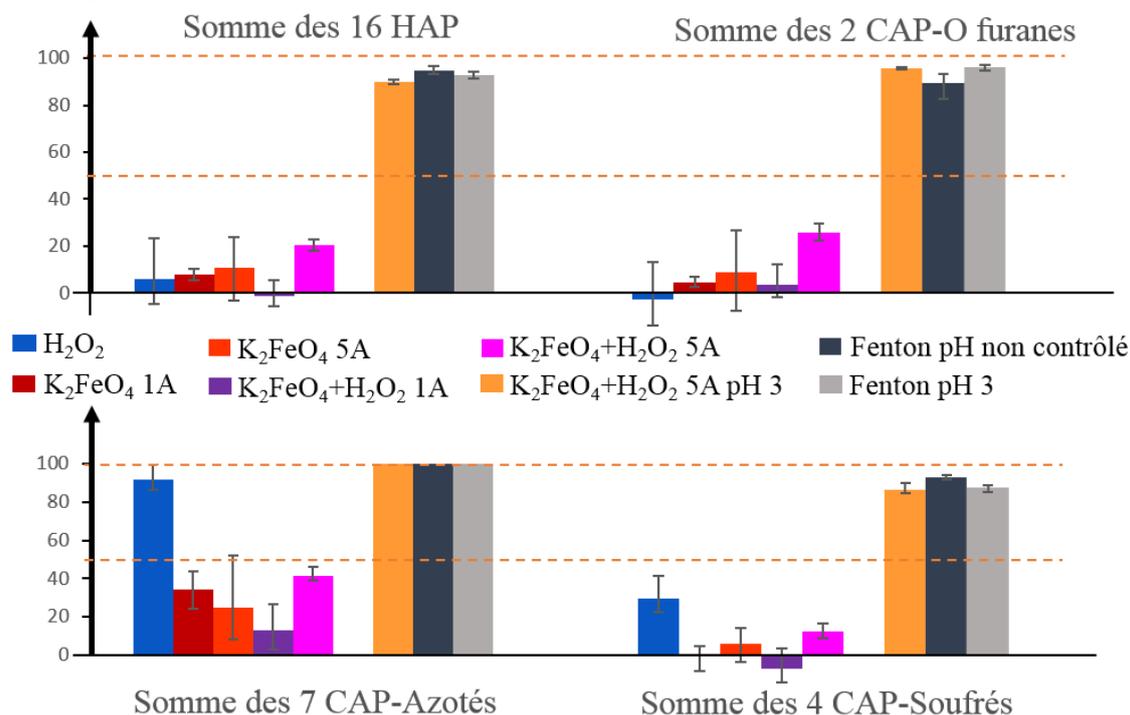


Figure 43 - Abatement des 17 HAP et CAP oxygénés furanes, azotés et soufrés après 7 jours de réaction avec les oxydants (A = ajout)

Table 20 - Dégradations de la MOE (perte de masse %m) et des molécules cibles après 7 jours d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène à une DSO, et/ou par le ferrate (2) à 0,059 DSO selon différentes modalités de pH

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ferrate 1 ajout	Ferrate 5 ajouts	Ferrate + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 ajout	Ferrate + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 ajouts	Ferrate + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH 3 5 ajouts	Fenton pH 3,6-4	Fenton classique pH 3
MOE	21,6	13	18,3	25,7	21,4	77,9	87,3	75,8
HAPs	6,1	8,0	10,8	-1,4	20,2	89,8	94,8	92,9
CAP-O furanes	-2,8	4,8	9,1	3,8	26,2	96,5	89,8	96,7
CAP-N	91,8	34,5	24,7	13,2	41,2	100,0	100,0	100,0
CAP-S	30,0	0,4	6,3	-7,3	12,6	87,7	94,2	88,7

Cas de l'ajout simultané des ferrates et du peroxyde d'hydrogène sans contrôle du pH :

- Avec un unique ajout des ferrates en début de réaction, le pH du milieu se stabilise à 12,4. La dégradation observée dans ces conditions est très faible (moins de 5% pour les HAP par exemple). Non seulement la catalyse du peroxyde d'hydrogène n'a pas eu lieu mais la dégradation n'a pas non plus atteint le résultat obtenu par chaque oxydant pris séparément. Les deux oxydants se sont peut-être déstabilisés mutuellement. Jung et al., (2009) ont observé une décomposition plus rapide du peroxyde d'hydrogène dans un milieu basique, la cinétique augmentant rapidement avec le pH, il est donc possible que l'augmentation du pH ait favorisé une désactivation rapide du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- Lorsque les ferrates ont été injectés en 5 ajouts séquentiels en même temps que le peroxyde d'hydrogène, une meilleure dégradation est obtenue (Tableau 20). Le pH de la solution augmente progressivement après chaque ajout de ferrates ce qui peut expliquer une meilleure stabilité du mélange. En effet, le pH optimal pour la réactivité des ferrates a été déterminé autour de 9-10 (Li et al., 2005). Les HAP sont dégradés à hauteur de 20,2%, ce qui

est du même ordre de grandeur que la somme des dégradations des deux oxydants pris séparément. Les CAP-O furanes sont plus efficacement dégradées avec 26,2% d'abattement alors que le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ne les dégrade pas, et que les ferrates seuls étaient efficaces à 9%. Quant aux CAP-N et S, les résultats sont inférieurs à ceux obtenus avec le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul. Une hypothèse pour expliquer ces différences serait qu'une partie plus importante du peroxyde d'hydrogène ait été activée en réaction de type Fenton par une forme de fer présente dû à l'ajout des ferrates (sous-produit de réaction ou présent dans la poudre initiale comme l'hématite et la goéthite), consommant en partie le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, qui ne dégrade plus les azotés et soufrés préférentiellement. Cette catalyse génère des radicaux capables de dégrader, entre autres, les furanes. Au vu des résultats, une co-action et une catalyse de type Fenton sont donc possibles.

Les réactions à pH acide dégradent de façon importante tous les CAP, comme il est attendu d'une réaction de type radicalaire et au même titre que les résultats obtenus avec le persulfate activé lors des précédents essais sur sable. Le pH bas permet une bonne solubilisation du fer, soit une catalyse optimisée de la réaction d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène. Les abattements obtenus pour ces trois essais sont similaires (Tableau 20). Le Fenton au pH non contrôlé (pH mesuré à 3,6-4) a donné des résultats légèrement supérieurs à celui dont le pH est fixé à 3 dès le début de réaction. La complexité des réactions lors d'un Fenton rendent difficile la prédiction de l'effet du pH (Jung et al., 2009; Neyens and Baeyens, 2003; Pignatello et al., 2006), il est possible que cette acidification moins brutale du milieu ait contribué à une meilleure réactivité du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Aucune différence n'est obtenue dans les abattements pour l'emploi simultané de ferrate avec le peroxyde d'hydrogène, par rapport aux réactions de Fenton. Les abattements élevés laissent entendre une bonne activation du mécanisme radicalaire du Fenton.

### 4.3.3. Sous-produits d'oxydation

#### 4.3.3.1. Formation de CAP-O cétones

Les spectres obtenus par **analyse IRTF** des résidus secs d'extraction (MOE) après 7 jours de réaction dans les conditions à pH acide sont similaires à ceux obtenus pour le persulfate activé : un massif des liaisons  $\nu\text{CH}_{\text{aro}}$  très peu intense par rapport aux liaisons  $\nu\text{CH}_{\text{ali}}$ , et une importante diminution de toutes les autres bandes correspondant à des structures aromatiques, sans apparition du pic  $\nu\text{C}=\text{O}$ . Ceci confirme la bonne efficacité de la réaction radicalaire pour détruire les cycles aromatiques des CAP.

Une très légère augmentation de la bande  $\nu\text{C}=\text{O}$  est observée pour les essais à pH neutre ou basique (le peroxyde d'hydrogène seul, le ferrate seul en concentration catalytique et la combinaison des deux à pH basique) correspondant à l'apparition de cétones, comme le confirment les analyses GC-MS (détaillées ci-après). Cet enrichissement de cétones/aldéhydes est cependant faible, ce qui est concordant avec les faibles dégradations observées. La présence de cette bande dans le cadre de la combinaison du ferrate et du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> semble confirmer la faible activation de la réaction radicalaire.

Pour une majorité d'échantillons, les teneurs en CAP-O sont très basses, et proches de la limite de quantification (LQ) de la **GC-MS** (0,3 g/g<sub>sable</sub>). Dans l'ensemble, la formation de CAP-O cétones est très limitée (Figure 44), avec un maximum vers 52 µg/g<sub>sable</sub>. Après 7 jours de réaction, le rapport CAP-O cétones formées/HAP dégradés, pour l'oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est de 0,11, il était de 0,15 pour les expériences de Fenton-like sur sable ; les proportions sont donc similaires.

Pour le ferrate en concentration catalytique, deux résultats distincts ont été obtenus : un rapport de 0,3 pour l'expérience avec un unique ajout de ferrate, contre 0,075 avec 5 ajouts séquentiels. Lors des premiers essais batches, à 0,77 DSO le rapport à une semaine était de 0,23 pour le ferrate (2). Il semble que légèrement moins de CAP-O cétones subsistent dans le milieu lors d'un ajout séquentiel de l'oxydant à faible concentration.

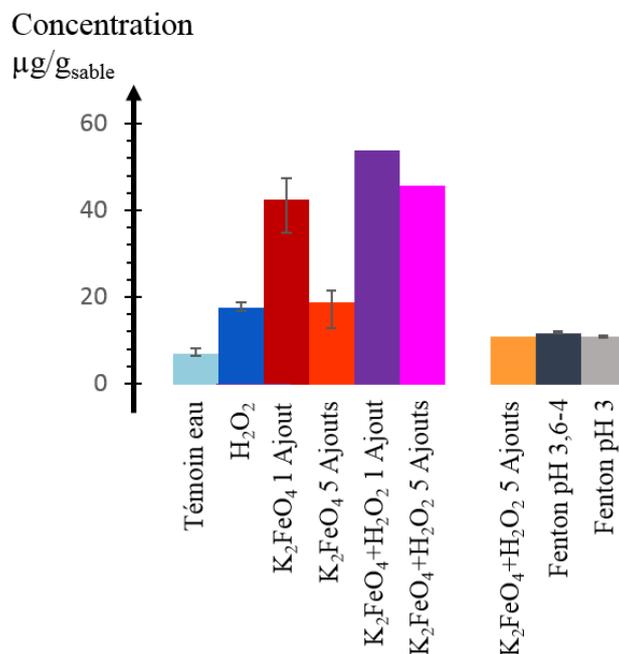


Figure 44 - Évolution de la concentration en CAP-O cétones après 7 jours d'oxydation pour les différentes conditions testées. Les barres d'erreurs représentent les minimums et maximums obtenus, dont l'histogramme est la moyenne. Lorsqu'aucune barre n'est donnée, les valeurs sont inférieures à la Limite de Quantification.

Lors de l'ajout simultané de peroxyde d'hydrogène avec les ferrates à pH basique, le rapport CAP-O cétones formées / HAP dégradés avoisine les 0,05 pour un ajout et 0,01 lors d'ajouts séquentiels. La réaction génère des CAP-O cétones, elle passe donc par un mécanisme de type oxydo-réducteur et non par une activation radicalaire du peroxyde d'hydrogène, tout du moins partiellement. De plus, le ratio est plus faible que celui obtenu avec le ferrate seul (en concentration catalytique). Dans le cadre de la réaction avec un unique ajout, la faible dégradation des polluants rend l'interprétation de ces résultats délicate. En revanche, pour la réaction lors d'ajouts séquentiels, il est possible qu'une partie du peroxyde d'hydrogène ait été catalysée pour permettre un meilleur abattement sans générer plus de CAP-O cétones : ces observations semblent confirmer un double mécanisme, à la fois oxydo-réducteur et radicalaire.

Les principales cétones observées lors de ces oxydations sont la 9H-fluorénone (comme précédemment), accompagnée parfois de périnaphténone et de cyclopenta[def]phénanthrone.

Les réactions à pH acide ne semblent pas générer de CAP-O cétones, en revanche, elles font apparaître "artificiellement" une concentration moyenne en cétones légèrement supérieure au témoin eau. Ceci est dû à l'absence de dilution lors de l'analyse de ces échantillons grâce au fort abattement des polluants : les CAP-O cétones présentes dans le DNAPL brut mais passées sous le seuil de la LQ apparaissent ici à faibles concentrations. Parmi elles sont recensées la 9H-fluorénone, l'antraquinone, la périnaphténone, la cyclopenta[def]phénanthrone, la benzo[a]fluorénone et la Benzo[cd]pyrène.

La réaction de ferrate et peroxyde d'hydrogène à pH 3 donne des résultats très similaires aux deux réactions de Fenton testées : il est possible que les ferrates aient initialement réagi via un

mécanisme oxydo-réducteur, mais que les CAP-O cétones formées aient ensuite été dégradées par la réaction de Fenton s'ensuivant.

De même que pour les précédents essais, aucune formation d'acide /alcool n'a été identifiée.

#### 4.3.3.2. Suivi de la production de CO<sub>2</sub>

Aucune émission de CO<sub>2</sub> n'est mesurée dans l'espace de tête du flacon pour les expériences dont le milieu est à pH basique : celui-ci est probablement piégé sous forme de carbonates dans l'eau comme évoqué lors de l'expérience précédente.

A pH neutre (7,2), pour la réaction du peroxyde d'hydrogène seul, un très faible dégagement est mesuré (de l'ordre de 16 ppmv, soit 0,007 mmol) : l'oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en mécanisme oxydo-réducteur ne semble pas aller jusqu'à la minéralisation des polluants.

En revanche, lors des essais en milieu acide, un fort dégagement de CO<sub>2</sub> est mesuré. Le sable de Fontainebleau ne contenant pas de composés organiques ni de carbonates, cette formation est exclusivement due à la dégradation du DNAPL. L'air du milieu réactionnel a été prélevé avant chaque ouverture et juste après fermeture des flacons (lors des ajouts séquentiels en peroxyde d'hydrogène) pour mesurer la formation de CO<sub>2</sub> après les 4 premiers ajouts (Figure 45). Il n'y a pas eu de mesure après le 5<sup>ème</sup> ajout.

Ces résultats indiquent que la catalyse du Fenton lors de l'ajout du peroxyde d'hydrogène avec sulfate de fer à pH non contrôlé ne s'est montrée effective qu'après le second ajout de réactif. La réaction a alors rapidement dégradé l'équivalent de ce que les deux autres essais avaient oxydé le premier et le second jour. Puis, après les 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> ajouts, les essais semblent donner des résultats similaires. L'oxydation est plus efficace (d'un point de vue minéralisation) lors des 3 premiers ajouts. A partir du 4<sup>ème</sup> ajout, la quantité de CO<sub>2</sub> dégagé diminue.

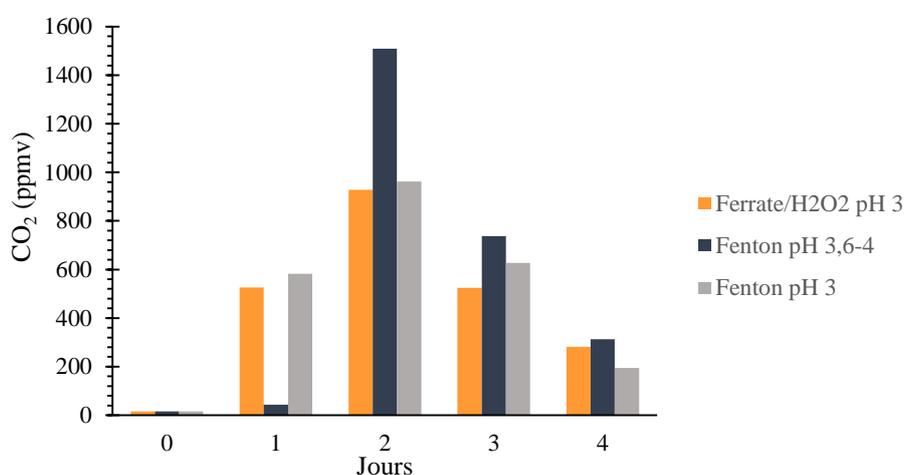


Figure 45 - Formation de CO<sub>2</sub> après les 4 premiers ajouts de réactifs pour les oxydations à pH acide

L'ensemble du CO<sub>2</sub> émis sur ces 4 jours est de 1,03 mmol pour les batches ferrate + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pH 3, 1,19 mmol pour le Fenton pH 3,6 à 4 et 1,10 mmol pour le Fenton pH 3. Or, 49,98 mg de DNAPL ont été dopés sur le sable (formule brut équivalente C<sub>53</sub>H<sub>43,5</sub>O<sub>2,5</sub>N<sub>0,2</sub>S), soit 3,50 mmol de carbone. Les oxydations ont donc minéralisé l'équivalent de 29,5%, 34,1% et 31,5% du carbone total présent, respectivement. La totalité de la pollution n'a donc pas été minéralisée, mais une majorité a simplement été transformée, sans oublier les pertes par évaporation.

#### 4.3.3.3. Analyses du résidu sec

Les masses de résidu sec augmentent de 5 à 8,6%<sub>m</sub> lors des divers essais avec les ferrates. La mesure du foisonnement est de l'ordre de 2%<sub>vol</sub> pour les essais d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène seul, de 13,3%<sub>vol</sub> dans le cadre des essais de Fenton (pH 3 et pH non contrôlé), et s'élève à 21,3%<sub>vol</sub> en moyenne pour les oxydations dans lesquelles le ferrate (2) a été ajouté (210-215 mg de poudre de ferrate (2)). Ce foisonnement n'est pas uniquement dû aux précipités ferriques, mais également aux sels apportés par le ferrate (2), ainsi qu'aux sels induits par l'élévation du pH (précipités lors de la lyophilisation).

Etant donné que les nouvelles poudres ajoutées au sable sont en quantités catalytiques (qu'il s'agisse du ferrate ou du sulfate de fer), les mesures DRX n'ont pas été effectuées : la quantité de phases minérales apportée et/ou formée serait trop faible pour être identifiées.

#### 4.3.4. Conclusions des essais Ferrate-Fenton

Le peroxyde d'hydrogène seul, avec des rendements bas, n'est pas adapté pour dégrader le DNAPL dopé sur sable. En revanche, il s'est montré sélectif envers les CAP-N alors qu'ils sont présents en faible quantité dans le milieu, et dans une moindre mesure envers les CAP-S.

Les essais de dégradation par le ferrate (2) à faible concentration (0,059 DSO) ont donné de faibles abattements (Tableau 20), mais les rapports HAP dégradés / masse de ferrates employée se sont avérés 2 à 3 fois plus élevés que ceux obtenus lors des premiers essais sur sable. Employer cet oxydant de façon diluée et par ajouts séquentiels permet d'obtenir un meilleur potentiel de dégradation (probablement en limitant sa désactivation sur lui-même ou par réaction avec l'eau). Dans nos essais, le ferrate ne semble pas perdre en efficacité par déstabilisation au contact des précipités de Fe(OH)<sub>3</sub> lors d'un ajout séquentiel.

La combinaison des ferrates avec le peroxyde d'hydrogène, à pH basique, a donné deux résultats distincts. Lors d'un unique ajout de ferrate, le pH de la solution s'équilibre à 12,4. Bien qu'une diminution de la teneur en MOE et que la formation de quelques CAP-O soient observés, une très faible dégradation est obtenue sur les CAP quantifiés. Les rendements n'atteignent pas les seuils de chaque oxydant pris séparément, le ferrate et le peroxyde d'hydrogène se sont probablement désactivés au contact l'un de l'autre.

En revanche, la réaction avec ajouts séquentiels de ferrates montre une dégradation des CAP plus élevée. Le taux important de composés azotés dégradés indique que le peroxyde d'hydrogène a partiellement réagi de façon oxydo-réductrice. Des CAP-O cétones sont formées, mais affichent un rapport CAP-O cétones créées / HAP dégradés bien plus faible que celui des deux oxydants pris séparément, avec une meilleure dégradation des CAP. Une part du peroxyde d'hydrogène a donc probablement été catalysée par l'une des formes de fer apportée par le ferrate, amplifiant la réaction de type radicalaire par rapport au mécanisme oxydo-réducteur. Les résultats obtenus semblent donc indiquer qu'un double mécanisme (radicalaire et oxydo-réducteur) s'est probablement échelonné, la catalyse étant peut-être favorisée par la chute moins brutale du pH (ajout séquentiel du ferrate, source de la basification du milieu).

Les trois essais à pH acide ont donné les rendements d'oxydation les plus élevés de cette série de batches.

Le Fenton classique à pH 3 et celui à pH non contrôlé (le pH ayant spontanément chuté à 3,6-4) donnent des résultats similaires : une diminution importante de la teneur en MOE, et une forte efficacité concernant les CAP. Lorsque la chute du pH est moindre, la réaction de Fenton semble avoir été légèrement favorisée. De même que pour la réaction radicalaire du persulfate

activé, les structures aromatiques sont dégradées sans formation de CAP-O cétones. Le CO<sub>2</sub> émis indique qu'environ un tiers du carbone organique a été oxydé jusqu'à minéralisation.

Les essais en batch combinant l'oxydation du Ferrate et du peroxyde d'hydrogène à pH 3 donnent des résultats très semblables aux deux Fentons en milieu acide avec des abattements élevés des teneurs en MOE et en CAP. Aucune formation de CAP-O cétones n'est visible après 7 jours de réaction. Ces résultats semblent confirmer que les ferrates jouent essentiellement un rôle de catalyseur de la réaction de Fenton, probablement sous la forme de Fe<sup>II</sup> et Fe<sup>III</sup> suite à la rapide réaction et/ou désactivation de l'oxydant à pH acide.

Malgré de forts rendements de dégradation des teneurs en MOE et CAP (Tableau 20), le CO<sub>2</sub> libéré par ces réactions ne correspond qu'à 29,5% du carbone organique du DNAPL initialement dopé, signe que les réactions n'ont pas abouti sur une minéralisation totale des polluants. Les pertes par évaporation sont également à prendre en compte. Des résidus organiques (peut-être aliphatiques suite à l'ouverture du cycle benzénique, pouvant expliquer l'intensité des bandes aliphatiques lors des mesures IRTF) sont encore présents après 7 jours d'oxydation.

## 5. Conclusion des tests en batch

Ces différentes séries d'expériences en conditions batch ont permis de mettre en évidence les principaux mécanismes réactionnels des différents oxydants sélectionnés face à une pollution de type DNAPL dopé sur sable ou sur la terre de cokerie S-COK.

L'emploi du peroxyde d'hydrogène seul, ou catalysé par de la poudre de magnétite à pH neutre (Fenton-like), ne s'est pas révélé satisfaisant pour dégrader cette pollution.

L'oxydation par Fenton classique (sulfate de Fe<sup>II</sup> en milieu acide) a en revanche généré un fort abattement de la pollution, tant d'un point de vue de la perte de masse globale (MOE) que pour les HAP et CAP-polaires, sans génération de CAP-O cétones grâce à son mécanisme radicalaire. L'efficacité de cette réaction semble être améliorée par un pH légèrement plus élevé (3,6-4 au lieu de 3). Cependant, la nécessité de fortement abaisser le pH est peu compatible avec un sol carbonaté, et de surcroît un sol impacté par des activités sidérurgiques du fait de la présence de nombreux remblais et laitiers contenant des métaux capables d'être solubilisés à pH acide.

Agissant également par mécanisme radicalaire, le persulfate activé thermiquement (60 °C) a donné de forts abattements tant sur le sable que sur la terre du site, sans générer de CAP-O cétones. Si les essais sur sable ont montré une chute brutale du pH (1,2), la présence des carbonates dans la terre a freiné cette décroissance : pH à 6,3 après 7 jours. Cet oxydant pourrait être une solution intéressante pour une dépollution sur site : pas de risques de rejet de CAP-O dans l'eau de nappe, et le problème de l'acidification peut être résolu en utilisant une catalyse alcaline au lieu ou en complément de l'activation thermique. Dans le projet BIOXYVAL, le chauffage du sol est prévu pour l'étape de pompage, il peut donc être profitable pour une oxydation ultérieure avec du persulfate activé. Reste à prévoir la gestion des sulfates.

L'emploi du permanganate a également donné des pertes de masse totale (MOE) et abattements des HAP et CAP-polaires élevés. Le mécanisme oxydo-réducteur de cet oxydant a en revanche généré une forte quantité de CAP-O cétones dans le milieu, encore présents après

7 jours de réaction. Le caractère rémanent du permanganate devrait permettre de dégrader les sous-produits formés si le temps de réaction est allongé.

Les ferrates ont été testés selon de nombreuses modalités.

Employés seuls à concentration élevée, les ferrates se sont montrés légèrement moins efficaces que le permanganate ou le persulfate activé pour dégrader le DNAPL, en lien probable avec leur auto-décomposition à forte concentration. La hausse de la concentration en CAP-O cétones, similaire à celle obtenue avec le permanganate, suggère un mécanisme de dégradation par oxydo-réduction.

Les essais à faible concentration laissent supposer une auto-dégradation bien plus faible de l'oxydant : le ratio HAP dégradés/Oxydant consommé était deux à trois fois supérieur à faible concentration en ferrates. De plus, leur ajout séquentiel ne semble pas modifier l'efficacité à cette échelle (par rapport à un unique ajout), les précipités ferriques n'ont pas déstabilisé le  $Fe^{VI}$  dans nos essais. Néanmoins, les quantités apportées étaient très inférieures à la DSO nécessaire pour détruire complètement le polluant. Pour ce faire, plus d'une dizaine d'injections auraient été nécessaires à 4 g/L ou plus d'une cinquantaine à 0,84 g/L, correspondant à une durée de traitement allant d'une dizaine de jours à plus d'une cinquantaine en gardant le rythme d'une injection toutes les 24h, selon nos conditions expérimentales.

Les essais de co-oxydation ferrate-Fenton ont montré qu'à pH acide, l'apport du fer par les ferrates sert de catalyseur de la réaction de Fenton, sans différence significative (après 7 jours de réaction) avec une oxydation de Fenton classique à base de  $Fe^{II}$ .

Lorsque le mélange est soumis à un pH basique, les résultats obtenus semblent montrer deux comportements distincts, selon que le ferrate est ajouté en une fois ou en séquentiel. Lors d'un unique ajout, peroxyde d'hydrogène et ferrates semblent entrer en compétition et les dégradations obtenues sont faibles voire inexistantes. L'ajout séquentiel en revanche a montré des abattements des CAP et de la MOE totale plus importants, mais non équivalents à la somme des actions des deux oxydants pris séparément. Par ailleurs, la dégradation préférentielle des CAP-N semble indiquer qu'une partie du peroxyde d'hydrogène a réagi par mécanisme oxydo-réducteur (donc non catalysé). Cependant, les ratios CAP-O cétones formées / HAP dégradés sont plus faibles que pour chaque oxydant pris séparément, ce qui laisse supposer une activation catalytique partielle du peroxyde d'hydrogène. L'augmentation plus progressive du pH lors de l'ajout séquentiel peut être une explication par rapport à l'évolution du mécanisme réactionnel, une étude complémentaire serait nécessaire pour valider ce point.

Les résultats de cette étude ont été obtenus sur des milieux simplifiés et homogènes qui permettent les tests batch. Maintenant que les oxydants les plus efficaces face au DNAPL ont été identifiés (persulfate activé, permanganate, Fenton classique, ferrates), deux d'entre eux vont être choisis pour des essais réalisés en condition dynamique : les expériences en colonne.

L'utilisation des ferrates pour réaliser des oxydations d'une matrice organique complexe (DNAPL) dans un sol n'a encore jamais été testée, les autres oxydants ayant déjà fait l'objet de nombreuses études (au laboratoire et sur le terrain). Bien que nous ayons montré qu'ils ne sont pas les plus performants (à forte concentration) pour traiter l'aquifère contaminé du site pilote du projet BIOXYVAL, ils ne constituent pas non plus un mauvais candidat. Surtout, leur réduction n'induit pas de sous-produits néfastes pour l'environnement, ce qui constitue un argument de poids, justifiant leur choix pour la suite du travail. Pour compléter la compréhension de l'action des ferrates, il est nécessaire de poursuivre leur étude en milieu dynamique. Leur réaction entraîne la précipitation de nombreux  $Fe(OH)_3$ , capables de stabiliser la pollution (dont les métaux), mais également de générer des problèmes d'obstruction des pores

lors de la circulation dans un aquifère. Une étude en colonne est donc nécessaire pour observer leur devenir dans un milieu poreux et jauger leur application potentielle *in situ*.

Même si nos essais en batch semblent indiquer que le persulfate activé pourrait être le choix le plus adapté au projet BIOXYVAL (de par la combinaison au chauffage thermique du sol mis en place lors du pompage, mais également par son efficacité de dégradation de la pollution sans formation de CAP-O cétones), le second oxydant choisi doit servir de point de comparaison aux ferrates. Il est en effet souhaitable d'utiliser et comparer le comportement de deux oxydants similaires en termes de mécanisme réactionnel. C'est pourquoi le choix s'est porté sur le permanganate. De plus, cela permettra de suivre la mobilité des CAP-O cétones formées au cours de l'oxydation dans les lixiviats (données non étudiées en batch et peu référencées dans la littérature).

Les études expérimentales en condition dynamique (colonne) ont donc été réalisées afin d'étudier le comportement des ferrates et du permanganate par injection dans un milieu poreux et suivre la qualité des eaux lixiviées au cours des traitements.



# CHAPITRE IV : Oxydation chimique en colonne



# 1. Introduction

L'objectif des expériences en colonne est d'étudier l'oxydation du DNAPL lorsque la mise en contact oxydant-polluant se fait par injection dans un milieu poreux, en flux continu ou par injections créneaux. Le ratio Liquide/Solide est bien plus faible qu'en batch et l'évolution/le renouvellement des surfaces de contact suit une toute autre dynamique, bien plus limitante, que lors d'une agitation continue. Or, la mise en œuvre du traitement ISCO d'un aquifère passe souvent par une injection *in situ* : déterminer l'efficacité du traitement et la qualité des effluents sortant à l'échelle d'une colonne permet d'anticiper et d'adapter le protocole de l'échelle pilote.

Ce chapitre s'articulera autour de deux pôles principaux : (i) les résultats obtenus lors des essais sur un milieu modèle non réactif aux propriétés hydrodynamiques homogènes : les billes de verre, présenté ici en anglais, reprenant une structure d'article, et (ii) les résultats issus des colonnes remplies avec la terre du site.

## 2. Colonnes de billes de verre : Article

### 2.1. Introduction

In past century, iron and steel industries developed in many countries. The coke production associated to these activities generated high quantity of coal-tar. As the health and environmental risks related to this by-product were not known at that time, it was usual to dispose it off in the site's surface layers as well as solid slag. As viscous liquid, the tar sank through the waste and soil, leading to formation of Dense or Low Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPL-LNAPL) pools in sub-soils and aquifers. Wastelands of former coking plants are therefore often highly impacted with coal-tar spills containing several hundred of different compounds, mostly Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and/or polar Polycyclic Aromatic Compounds (polar-PAC) with at least one heteroatom (Nitrogen, Sulfur or Oxygen) (Birak and Miller, 2009; Brown et al., 2006; NIOSH, 1977).

Those DNAPL pools have shown great stability and persistency over time, acting like source-zones continuously dissolving and diffusing pollutants in the groundwater and spreading plumes of contaminants dangerous for the environment and human health. Many studies dealing with lixiviation of PACs through column experiments have been conducted. Two important conclusions were drawn: (i) low molecular weight PAHs are preferentially dissolved in the water phase (Benhabib et al., 2010; Boulangé et al., 2019a; Broholm et al., 1999), whereas higher PAH's mobility is associated to colloidal transport (Boulangé et al., 2019a), and (ii) the proportion of polar PACs dissolved from the DNAPL is much higher than the proportion of dissolved PAH (thanks to the higher polar-PAC polarity and solubility) (Benhabib et al., 2010; Lundstedt et al., 2007b; Schlanges et al., 2008) and exhibit therefore a greater mobility in aquifers in dissolved form (Kleineidam et al., 2004; Schlanges et al., 2008).

Many techniques have been developed to remediate soils contaminated by DNAPL. Some of them focus on physicochemical ways to extract the pollutants in the water phase, by heat-enhanced pumping (Beyke and Fleming, 2005; O'Carroll and Sleep, 2009), co-solvation in organic solvents (Gan et al., 2009; Yap et al., 2010), methods to displace entrapped contaminants by chelates (Veignie et al., 2009; Viglianti et al., 2006), surfactant soil washing

(Martel et al., 1998; R Martel and Gélinas, 1996; Mulligan et al., 2001), or foam injections (Boonamnuayvitaya et al., 2009; Kilbane et al., 1997; Maire and Fatin-rouge, 2017). After extraction of most of the pure DNAPL phase, other techniques are designed to degrade the remaining pollutants, such as *in situ* chemical oxidation (ISCO).

Chemical oxidation aims to transform pollutants to CO<sub>2</sub> by complete mineralization, or to smaller organic residues which could be further degraded by biological processes. However, incomplete oxidation of PAHs can lead to the formation of oxygenated PACs (O-PACs) (Biache et al., 2011; Forsey et al., 2010; Guan et al., 2014; F. Pardo et al., 2016; Ranc et al., 2017). Some of these oxygenated by-products have shown high toxicity (Andersson and Achten, 2015; Durant et al., 1996; Lampi et al., 2006; Lundstedt et al., 2007b; Sverdrup et al., 2002; Xue and Warshawsky, 2005), in some cases even higher than their parent-PAHs. Ketones particularly display high mutagenicity (Pedersen et al., 2004). Combined with their higher solubility in water compared to PAH, their formation during oxidation processes is of great concern.

Numerous studies have demonstrated the efficiencies of chemical oxidants to degrade PACs in contaminated soils (Forsey et al., 2010; Lemaire et al., 2013a; Ranc et al., 2017; Trelu et al., 2016; Usman et al., 2016b), mainly with batch experiments. Some works deal with oxidations under flow through conditions with column experiments. They focus on the use of activated persulfate or hydrogen peroxide (Fenton or Fenton-like) alone (Lemaire et al., 2013b; F. Pardo et al., 2016; Usman et al., 2013), or combined with extraction methods: addition of a chelating agent, sodium pyrophosphate (Venny et al., 2012b) or a cyclodextrine (Lemaire et al., 2013b). Permanganate oxidations in porous media under flow-through conditions is more described on chlorinated solvents-DNAPL (Chong and Mayer, 2017; Conrad et al., 2002; Matta and Chiron, 2018). After reaction, permanganate produces MnO<sub>2</sub> precipitates which induce two limitations. First, as reaction occurs in dissolved phase close to the emission source, precipitates are formed nearby the DNAPL pools and cover the DNAPL with a growing layer of MnO<sub>2</sub>, limiting the contact between oxidant and pollutants by reducing their dissolution and transfer (Conrad et al., 2002; Petri et al., 2011a). Second, those precipitates may agglomerate and form larger particles that could clog the pores and obstruct the soil (Sirguy et al., 2008). If MnO<sub>2</sub> is not considered as toxic, the pore obstruction can disturb water and oxygen transfer and create anoxic state unfavorable for plant regrowth. Moreover, the residual long lasting oxidative activity of permanganate can limit recolonization of organisms (Petri et al., 2011a; Sirguy et al., 2008).

More recently, ferrates have shown great degradation potential on many pollutants in relation to water treatment. They have been studied (i) for oxidation of cyanides complexed or not with metals (Costarramone et al., 2004; Seung-Mok and Diwakar, 2009; Yngard et al., 2008), (ii) for remediation of heavy metals by co-precipitation with the ferric sludge formed from ferrate degradation (Bartzatt et al., 1992; Lim and Kim, 2010; Pucek et al., 2015b) or by oxidation of arsenic to arsenate species (Lee et al., 2003; Pucek et al., 2013) and (iii) for oxidation of organic compounds including: monocyclic aromatic compounds (BTEX, phenol (Delaude and Laszlo, 1996; Lacina and Goold, 2015)), polar aromatics (*Chapitre III*) (Liu et al., 2008; Peings et al., 2015; Wang et al., 2016)) and PAHs on spiked sand (*Chapitre III*) (Guan et al., 2014)). The two studies concerning PAH have also revealed formation of O-PAC ketones during oxidation. As this oxidant is reactive towards a wide range of contaminants encountered on coking-plant wastelands, both by oxidizing and stabilizing (adsorption) mechanisms, its use for *in situ* chemical oxidation is of great interest.

In previous study (*Chapitre III*), conventional oxidants (permanganate, heat activated persulfate and Fenton-like with magnetite as catalysis) were compared with ferrates considering

their efficiency to oxidize PAHs and polar-PACs from a sand spiked with coal-tar DNAPL during batch experiments. Results showed that permanganate and ferrate lead to high degradation yields for PAHs, polar PACs and on total DNAPL mass, but also to O-PAC ketones formation.

Batch experiments (thanks to homogeneous spiking of the solid media and continuous stirring) offer an ideal and homogeneous contact between oxidant and pollutant. On the contrary, oxidations carried out under flow conditions (columns) are often facing problems of preferential pathways, limited contact time and heterogeneous behaviour (depending on the settings) that are more representative of ISCO field application. As a matter of fact, lower degradation rates and efficiencies are expected with column experiments, and therefore potentially higher concentration of residual by-products (especially O-PACs).

To the best of our knowledge, ferrate oxidation has yet never been applied in column experiments, and still few articles deals with its application for oxidation of PAH polluted soil or solid matrices (*Chapitre III*) (Guan et al., 2014)). Similarly, permanganate oxidations of PAH contaminated matrixes have shown high efficiencies in batch experiments, but data concerning their application in columns are lacking. Moreover, these oxidants are both producing metal-oxide precipitates and oxygenated PAC intermediates as by-products: their impact on the porous media and the water leachates' quality may be important during oxidation. This contribution aims to compare the impact of ferrate and permanganate oxidations of coal-tar DNAPL (PAHs and polar PACs) in column experiments on (i) the flow path and porosity, and (ii) the pollutants and by-products transfer that could alter the quality of the water leachates.

This study does not focus on oxidation's quantitative efficiency but deals with the qualitative evolution to determine if hazardous oxidation by-products may be leached from the system.

## 2.2. Materials and methods

### 2.2.1. Chemicals

Solvents used for organic extraction and analysis were dichloromethane DCM (puriss ACS reagent ISO (GC) 99,9% from Sigma Aldrich), acetone (HPLC grade - Biosolve), and *n*-hexane (HPLC grade - Biosolve).

Potassium bromide (KBr 99%+, Alfa Aesar) was employed to measure the breakthrough curves, and magnesium sulfate ( $MgSO_4$ , 99% Extra Pure, SLR, Dried, Fisher Chemical) was used to stabilize the conductivity of the deionized (DI) water to 1500  $\mu s/cm$ .

DI water was produced with An Elix® Essential water purification system connected to a Milli-Q® Gradient A10 from Merck.

Two standard solutions containing PAHs and polar PACs were prepared for fluorescence spectroscopy as comparison reference of the Excitation Emission Matrix spectra (EEM): Standard 1 with the 16 US EPA PAH (PAH-mix 64), and Carbazole where each compound is concentrated at 50.5 ng/l, and Standard 2 with 2-methylanthraquinone, quinoline, 5,12-naphthacenequinone, 1-nitropyrene, perylene, benzo[h]quinoline, perinaphtenone, anthraquinone, dibenzofurane, 1,9-benz-10-anthrone, acridine, Benz[a]anthracene-7,12,dione, and 9H fluorenone with concentrations (of each compound) ranging from 24.8 and 28.1 ng/L.

## 2.2.2. Matrices

### 2.2.2.1. Dense Non Aqueous Phase Liquid (DNAPL)

The DNAPL<sup>2</sup> used in this study was sampled on field at 3-4 m deep in the aquifer of a former coking plant (Lorraine, France). Its molecular composition, detailed in our previous work (Chapitre III), is dominated by Naphthalene, methyl- an ethyl-Naphthalenes, Acenaphtene, Fluorene, Phenanthrene and Dibenzofuran... DNAPL elemental composition corresponds to: C: 84.1 wt%, H: 5.8 wt%, N: 0.3 wt%, O: 5.3 wt% and S: 4.1 wt%, (determined by catalytic combustion in an Elementar Vario Micro Cube by the laboratory of Physical Measurements of Montpellier University-France).

### 2.2.2.2. Model porous medium

The column experiments were done on 1 mm diameter glass beads (Sablères Palvadeau les Douemes). Sieving test showed that all glass balls were retained at 0.9 mm and passed through 1.2 mm.

## 2.2.3. Oxidants and water solution

DI water solutions used to flush the columns were (i) spiked with magnesium sulfates to reach a conductivity of 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (1,59 g/L), corresponding to the medium value measured in the underground water of the DNAPL sampling site, and (ii) sonicated (Elmasonic S 60H from Elma) for at least 30 minutes at 60°C to limit formation of gaseous bubbles in the porous media. These solutions are referred as ‘WS’ in all the document.

Two oxidants were used:

- Potassium permanganate ( $\text{KMnO}_4$  99+%, Acros Organics),
- Ferrates: Envifer  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  25 wt% (weight %) powder from Nano Iron (Czech Republic).

Ferrate or permanganate concentrations given in g/L in this study refers to the raw powder diluted in WS (for instance: 50 g/L ferrates = 50 g/L Envifer = 12.5 g/L active oxidant).

## 2.2.4. Column experiments

Glass beads ( $336.9 \pm 3.0$  g) were packed in a borosilicate glass columns (VERAL equipment, column 4.9 cm internal diameter, 9.6 cm high, plus two cones with sintered glass filter (4-5 mm thick) of variable size and volume (between 30-50 mL)), hold vertically.

Three different columns were performed in duplicates: control, permanganate-oxidated and ferrates-oxidated. The control experiments were stopped after the hot water flushing and measure of the breakthrough curves, whereas the others were additionally flushed with oxidant (permanganate or ferrate) and rinsed with water. Injections of solutions or reactants were always done with ascending flux.

Several steps were successively carried out during the experiments:

- Sequence 1: initial spiking by drainage-imbibition
- Sequence 2: hot water flushing (HWF)
- Sequence 3: tracer experiment, breakthrough curves before oxidation (BC1)
- Sequence 4: oxidation (Ox)
- Sequence 5: final water flushing (FWF)
- Sequence 6: tracer experiment, breakthrough curves after oxidation (BC2).

---

<sup>2</sup> Il s'agit du DNAPL brut

### 2.2.4.1. Sequence 1 - Initial spiking

In order to be as similar as possible to an on-site pollution spreading, the drainage-imbibition method was used.

- *Water imbibition* (Figure 46a): A 250 mL burette was connected to the top of the column (named WB). The columns were first filled with the water solution WS pumped slowly (< 50 mL/h) with ascending flux until water was visible inside the WB (lowest graduation).

- *DNAPL-drainage* (Figure 46b): Afterwards, the systems were closed (pinching the tube underneath the column), and a second 250 mL burette (named DB) was connected to the down part of the column. This DB was filled with DNAPL up to the equilibrium level, calculated from the water front with the formula  $h_{\text{DNAPL}} = h_{\text{water}} \times \rho_{\text{water}} / \rho_{\text{DNAPL}}$  (where  $h$ : height (mm) and  $\rho$  the fluid's density (g/L)). DNAPL's density was measured at 1.09 g/L with a densimeter (Philippe et al., 2017). The tube was then opened, and the system was left overnight to equilibrate.

The DB was raised by steps of 1.5 to 3 cm, spaced with 1-2h stabilization, (or overnight), until the DNAPL had filled the totality of the porous media and the upper cone, and was visible in the WB (total time: seven days). The system was left as is (in darkness) over two days. Levels and volumes were measured after each stabilization time.

- *Water re-imbibition* (Figure 46c): The opposite movement was done, the DB was lowered similarly by steps of 1.5 to 3 cm until no DNAPL was visible in the underneath-cone of the column (total time: seven days). The water in the WB took its place back in the column, except from residual DNAPL remaining in the porous media.

The tube under the column was then pinched again, as DB and WB were disconnected from the column. The upper cone was closed by a plug, and the columns were left in darkness, room temperature over two days before switching to the flushing set-up (Figure 46).

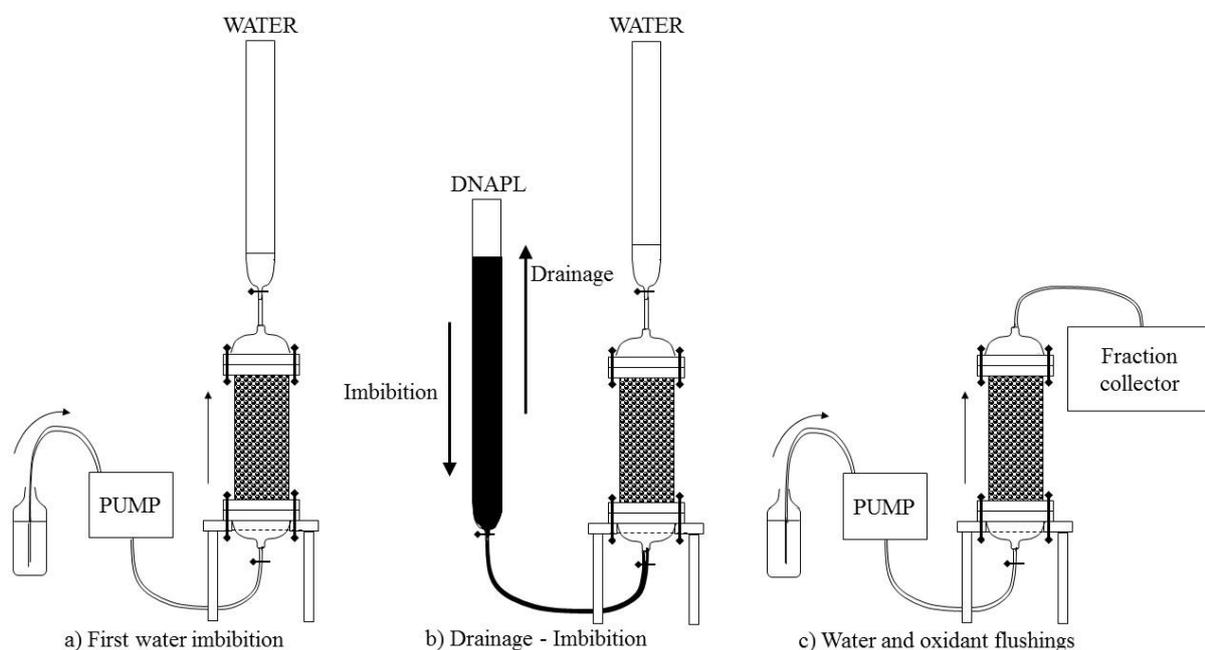


Figure 46 – Diagram of a) First water imbibition, b) Drainage – Imbibition setting, and c) the injections setting

Volumes were measured over the whole experiment, and masses of all glassworks were weighed to calculate (i) the mass difference between DNAPL added to the system and DNAPL extracted after drainage-imbibition and (ii) the residual saturation of DNAPL in the column.

#### **2.2.4.2. Sequence 2 - Hot water flushing HWF:**

This step was performed to mimic a heat enhanced pumping treatment and to reach an equilibrium with water flushing prior to oxidation.

Water solutions WS were heated to 70°C in a water bath (Polystat 36 immersion circulator from Fisher Scientific). Tubes were linked from this stock solution to the down part of the columns through a pump (Masterflex L/S Cole Parmer (model 07551-20), or a Watson Marlow peristaltic pump (205 CA)) that injected the solution with ascendant flux at 100 mL/h.

The flow rate of 100 mL/h and the glass beads diameter (1 mm) were chosen to be similar to the site's hydrogeological characteristics. The flow rate corresponds to a hydraulic velocity of  $3.5 \cdot 10^{-5}$  m/s, which is a compromise between laboratory limitations and "on site" similarity, as the hydraulic conductivity of the site's aquifer fluctuate from  $10^{-5}$  to  $10^{-3}$  m/s, with a global transmissivity of  $1.37 \cdot 10^{-3}$  m<sup>2</sup>/s.

Higher flow rates were applied twice during the hot water flushing to rapidly raise the temperature inside the porous media (Figure 47, Figure 48). Four columns underwent injections at 1 446 mL/h as highest flow rate (Col-Ctrl-1, Col-Ctrl-2, Col-Fe-1, Col-Fe-2), and two columns were flushed at 494 mL/h during the high flow steps (Col-Mn-1, Col-Mn-2). This choice was made to study the impact of flow rate on remobilisation of pollutants. Despite this difference, the total residual DNAPL was so high that it could be considered as an infinite source, and the two different flow maxima should not create any great differences between the replicas before next sequence.

The columns were wrapped with isolating paper and aluminium foil to maintain the heat as long as possible. WS solution was injected at 70°C, and temperature measured in leachates started from 20 °C and reached 36.4 to 43 °C in Col-Fe or started from 25 °C and reached 43.1 to 48.1 °C in Col-Ctrl under 1 446 mL/h flow rate periods, whereas Col-Mn only raised from 20 °C to 26°C under 494 mL/h flow rate periods. Between those two high flow rate times, temperature decreased slowly back to 20°C (measured at the collection point). A total of 56.4 pore volume (PV) hot WS was injected in each column.

#### **2.2.4.3. Sequence 3 – Tracer injections: breakthrough curves after the hot water flushing**

For the ascending curve, KBr was dissolved in WS (20 mg/L) and injected (19.9 PV) at 100 mL/h, ascendant flux, at room temperature. Sampling in 20 mL glass flasks enabled to follow the leachate's evolution at a smaller scale of 0.24 PV.

Decreasing curve followed with WS injection to measure the decrease of the bromide ions (further 6.5 PV). At the end of all flushing, columns were closed (tubes pinched) and left in darkness at room temperature over 3 days. Only the two controls were stopped and dismantled.

#### **2.2.4.4. Sequence 4 - Oxidations**

All injections were done at 100 mL/h, ascendant flux, with oxidant dissolved in the previously prepared WS (cf. § 2.3).

*Oxidant dose:* Oxidations were performed at 0.35 Stoichiometric Oxidant Demand (SOD), calculated similarly to previous experiments (*Chapitre III*), using the Stoichiometric Molar Ratio (SMR) based on elemental analysis of the DNAPL, as proposed by Ranc et al., (2016) (*Chapitre II §2.3*). The total mass of residual DNAPL was considered as the Extractable Organic Matter (EOM) used to calculate the SOD. Oxidant was placed in deficiency to verify

if formation of by-products is favoured and whether the leachates are impacted. *Oxidation procedure*: permanganate is stable over days in aqueous solutions and even persistent over months when used in soils (Huling and Pivetz, 2006; Ranc et al., 2017). On the contrary, ferrates are far more unstable, tending to quickly react with water and on themselves. Thereby, the injection methods were different between the two oxidants. Oxidations were applied over two weeks. As ferrates and permanganate are susceptible to generating high amounts of oxide precipitates which could clog the porous media, a two-steps oxidative injection was performed in order to test the behaviour of both oxidants, starting with less concentrated solutions the first week, and higher concentrated solutions the second week (Figure 47, Figure 48).

- *Permanganate injection*: in general, potassium permanganate concentrations applied on site are comprised between 2 to 5 g/L (Simonnot and Croze, 2012). Therefore, it was injected at 2.6 g/L the first week for both columns. Over the second week, concentrations were raised to different concentrations to observe subsequent behaviour and reach at the end 0.35 SOD of respective pollutant amount. Col-Mn-1 was treated by 2.6 g/L, 12.9 g/L, 11.7 g/L and 19.5 g/L, respectively, and Col-Mn-2 with 2.6 g/L, 19.8 g/L, 18.6 g/L and 31.0 g/L (Figure 47).

After 8.7 PV the solution came out of the column with high amounts of permanganate, no difference between injected solution and leachates could be measured with UV absorbance.

Knowing the persistent character of PACs, days of stop and flow, with stop times of 3h, 14h and 69h were tested to give time for the oxidant to react with pollutants, before coming back to a continuous flushing (Figure 47).

A total of 222 PV oxidant was injected through each column.

- *Ferrate injection*: some parameters are known to stabilize the ferrate in solution, as alkaline pH (Li et al., 2005; Tsapin et al., 2000; W. F. Wagner et al., 1952; You et al., 2010), presence of some ions (Kolář et al., 2016; Schreyer and Ockerman, 1951), and temperature (W. F. Wagner et al., 1952). Those parameters were used to perform a stability test to select best possible conditions to limit the ferrate's decomposition before oxidation. pH was not buffered as ENVIFER powder contains a high proportion of alkaline salts, and ferrates themselves produce HO<sup>-</sup> ions during reaction, so the pH was alkaline. The spiking of WS to 1500 µS/cm helped stabilizing the ferrate (divided by two its decomposition in one hour, data not shown), and the decrease in temperature also stabilized the oxidant. Finally, oxidant was prepared as 100 mL cold water solutions (< 8°C) and renewed each hour for high concentrated injections, whereas injections at 0.5 g/L and 1 g/L came from one a single stock flask. Oxidant was injected as pulses of high concentrated solutions, Col-Fe-1 at 50 g/L, 309 g/L or 255 g/L, successively, and Col-Fe-2 at 50 g/L or 177 g/L (Figure 48).

A total of 257 PV oxidant was injected through each column. Due to experimental problems, column Col-Fe-2 was stopped at the end of oxidation (FWF and BC2 were not conducted on this column).

#### **2.2.4.5. Sequence 5 - Final water flushing (FWF)**

Without any stop time, the WS was injected after end of oxidation at room temperature (100 mL/h).

This helped removing the oxidant and see how leachates were stabilizing after oxidation. Col-Mn-1 and Col-Mn-2 were flushed with 85 PV, whereas Col-Fe-1 and Col-Fe-2 were washed with 20.4 PV.

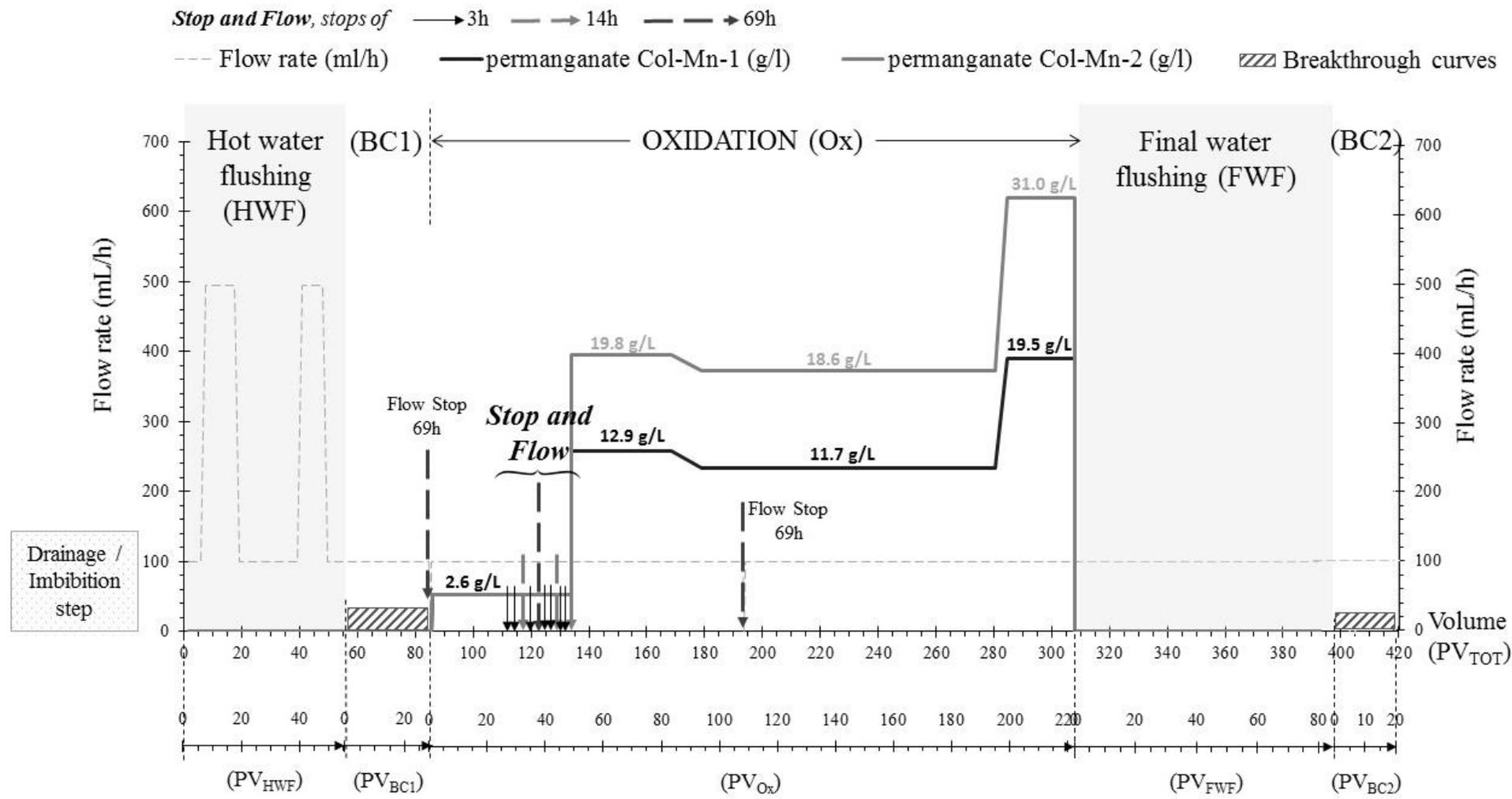


Figure 47 - Injection protocol for permanganate treated columns- 5 phases: hot water flushing (HWF), Breakthrough curve (BC1), Oxidation (Ox), Final water flushing (FWF) and Breakthrough curve (BC2). Volume eluted from the columns is first given in total pore volume (PV<sub>TOT</sub>) and underneath in PV for each step; Temperature in the beginning of the graph is the temperature in the leachates when flowing out from the column; Drainage-Imbibition step is "chronologically" placed before.

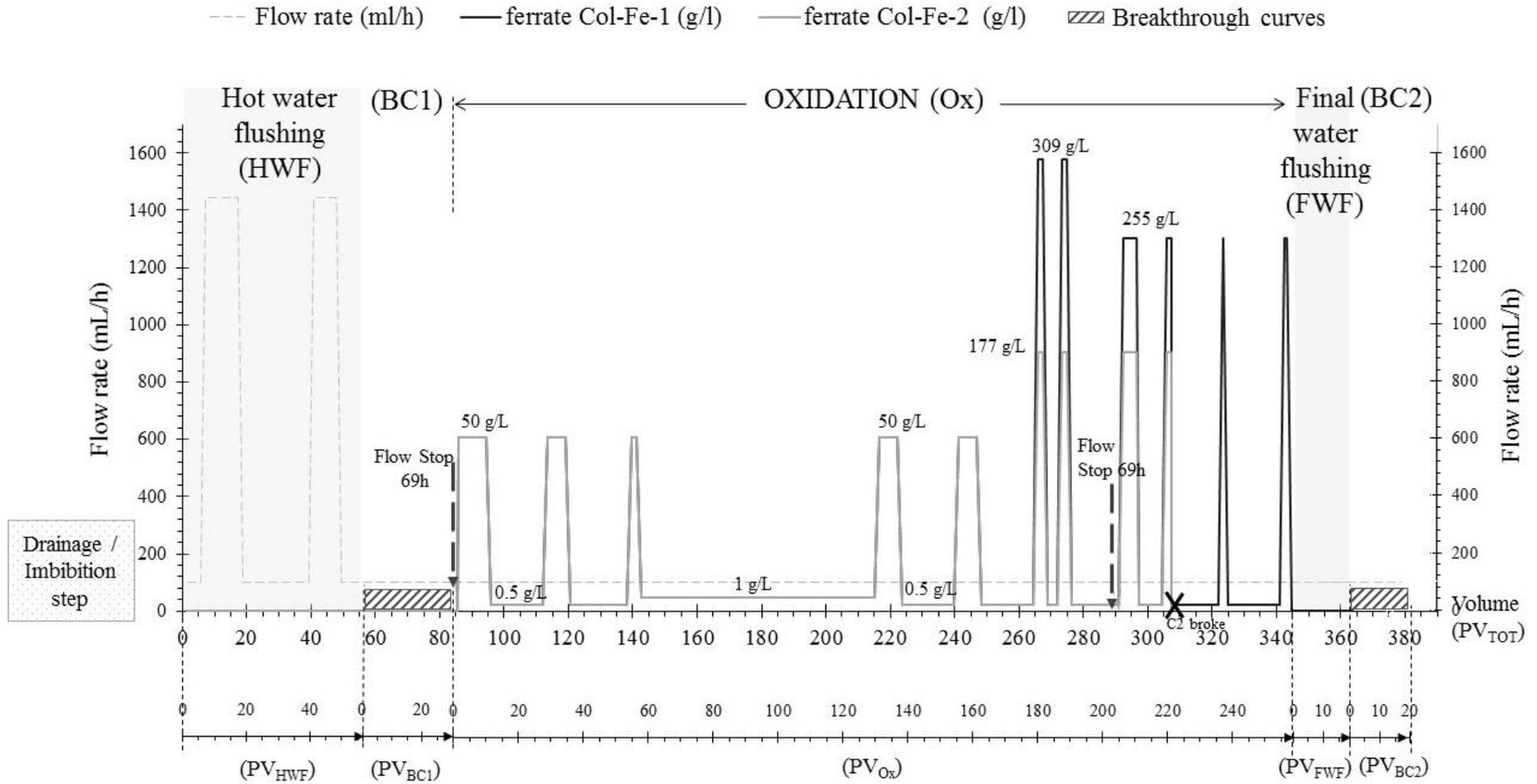


Figure 48 – Injection protocol for ferrate treated columns – 5 phases: hot water flushing (HWF), Breakthrough curve (BC1), Oxidation (Ox), Final water flushing (FWF) and Breakthrough curve (BC2). Volume eluted from the columns is first given in total pore volume (PV<sub>TOT</sub>) and underneath in PV for each step; Temperature in the beginning of the graph is the temperature in the leachates when flowing out from the column; Drainage-Imbibition step is ‘chronologically’ placed before.

#### **2.2.4.6. Sequence 6 – Tracer experiment - breakthrough curves after oxidant injection (BC2)**

They were measured after end washing step following same protocol as before oxidation, except for Col-Fe-1's increasing curve, which was shortened.

#### **2.2.4.7. Fraction collection and management of leachates-samples**

Over sequences 2, 4 and 5, water samples were continuously collected at the top of the column, mostly in 100 mL brown-glass flasks (1.45 PV), and when needed 500 mL (7.3 PV). Only the fractions during tracer experiment were collected in smaller volumes (20 mL).

All collected samples were kept at 4°C in darkness and brought back at room temperature before analysis.

Some water samples were filtrated on pre-weighed GF/F Whatman glass microfiber filters (0.45 µm) to collect particles and DNAPL blobs expelled in the water phase. To remove water, the filters were freeze-dried with a Cryotec freeze-dryer connected to an Edwards RV5-vacuum pump and weighed.

#### **2.2.4.8. Column dismantling and extraction**

Each column was dismantled the same way. The upper cone was first disconnected and placed in a beaker to collect water and organic phase. The column's glass beads were removed and placed in a beaker. The glassworks and the glass beads were extracted with dichloromethane at room temperature. Liquid-liquid separations were performed in separating funnel in order to remove water from the solvent (DCM) (extracted in the column and cones). At the end, 1.5 L solvent contained the EOM of column and cones. This sample was stored in darkness at 4°C. This sample allowed following the qualitative evolution of the DNAPL's components after HWF and oxidation. As mentioned before, this study is not meant to quantify pollutant's decrease.

### **2.2.5. Analytical methods**

#### **2.2.5.1. Experimental analytical difficulties**

Permanganate and ferrate followed variable behaviours, with different oxidant stabilities, reactivities and by-products formations which induced several limitations in the protocol.

As mentioned before, ferrate solution had to be renewed every hour to limit loss of oxidant before its injection in the column, whereas permanganate had not enough time to completely react in the porous media and remained in water leachates. Due to the high amount of residual oxidant, gas chromatography – Mass spectrometry (GC-MS) quantifications of dissolved PAC was therefore impossible on permanganate oxidized samples (the oxidant would have degraded the adsorbing phase used for PAC sorption before solvent extraction).

With ferrate oxidized samples, formation of ferric precipitates and O<sub>2</sub> gas bubbles changed the apparent viscosity of the injected fluid and increased pressure and flow rate in clogged pores, which helped extracting pure DNAPL phase out from the porous media (physical displacement). The presence of DNAPL drops in the out-flowing water biased the organic signature: probably GC-MS measurements of the water would give similar response than dissolved DNAPL. Due to these analytical limitations, no quantification of PAC in the water phase was conducted.

### 2.2.5.2. Leachates global water parameters

Water pH, conductivity and redox potential (EH) were measured in collected samples using a Multi 3420 Digital meter from WTW and corresponding pH-conductivity and redox probes. The probes were tested and/or calibrated before each measurement with buffer solutions (pH 4.00 – 7.00 – 10.00, conductivity 1430  $\mu\text{S}/\text{cm}^{(25^\circ\text{C})}$ , EH 220 mV).

Br- ion concentration in water was analysed after filtration at 0.45  $\mu\text{m}$  (Minisart seringue filter NML hydrophile - Sartorius) with an ionic chromatography (Thermo Dionex – ICS3000) according to the NF EN ISO 10304-1 (07/2009) method (BRGM-laboratory).

### 2.2.5.3. Total organic and inorganic carbon (TOC-TIC)

The total organic carbon (TOC) and total inorganic carbon (TIC) measurements were carried out on the raw solutions (not filtered), whereas Dissolved Organic Carbon (DOC) was determined after filtration of the water on a glass-microfiber filter (GF/F- Whatman 0.45  $\mu\text{m}$ ). Measurements were carried out with a calibrated O.I. Analytical Total Organic Carbon Analyzer 1010 – Physitek.

Permanganate solution blanks were analysed, and the results showed that oxidant did not contribute to TOC at any concentrations ( $< 0.1$  mg/L) but induced a linear response with TIC. Subsequent results were corrected accordingly.

Even if ferrate did not contain any organic matter, it induced disturbances in TOC measurements. In the case of a 0.5-1 g/L ferrate concentration, TOC values were lower than 0.3 mg/L but for higher ferrate concentration (50 g/L), TOC was over-estimated to 67 mg/L. Moreover, the overestimation of TOC values was not proportional to the oxidant amount (ferrate concentrations at 170, 255 and 309 g/L induced TOC values of 170,  $235 \pm 3$  and  $199 \pm 3$  mg/L respectively). As a matter of fact, TOC values have to be interpreted carefully.

### 2.2.5.4. UV measurements

Absorbance was measured with a Cary 60 UV-vis (Agilent Technologies) in quartz cell (1 cm pathlength), with absorption time of 1 second. Different wavelengths were used depending on the target: scan between 200 and 800 nm for a complete screening, 254 nm corresponding to aromatic structures (Crone, 2001; Touraud et al., 1998), 510 nm for ferrate<sup>VI</sup> (Bielski and Thomas, 1987), and 525 nm for permanganate (Crimi and Siegrist, 2004; Waldemer and Tratnyek, 2006).

Analyses of permanganate solutions were done as rapidly as possible after collecting the sample.

Absorbance measurement at 254 nm (aromatics) was not possible when oxidants were injected: (i) permanganate induced an absorbance at 254 nm, which was not neglectable as the oxidant was highly concentrated, (ii) reaction of ferrate induced the release of iron solutes and/or nanoparticles masking the absorbance at 254 nm.

### 2.2.5.5. 3D Fluorescence Spectroscopy: Excitation – Emission Matrices

Fluorescence spectroscopy is used to get a rapid insight of the fluorescence fingerprint of natural water samples containing dissolved organic matter (DOM), or impacted by anthropogenic pollutants (Birdwell and Engel, 2010; Coble et al., 2014; Fellman et al., 2010; Ferretto et al., 2014; Parlanti et al., 2000; Tedetti et al., 2010). It was also used to follow the

evolution of leachate's fingerprint after air oxidation (Hanser et al., 2015). This technique can rapidly evaluate the evolution of aromaticity, which is of great interest as concerns the experimental setup of this study.

The three-dimensional Excitation-Emission Matrices (EEM) were acquired with a F-2500 Spectrometer (Hitachi). A 10 x 10 mm mirrored quartz cell (Hellma) was used. The excitation was performed by a xenon lamp at a photomultiplier voltage of 400 V. The EEM were collected with excitation wavelengths ( $\lambda_{ex}$ ) from 220 to 500 nm with a step of 10 nm, and acquisition of emission wavelengths ( $\lambda_{em}$ ) from 230 to 550 nm with a 1 nm step. Ex and Em slit widths at 2.5 nm and scanning speed at 1500 nm/min were set. When necessary (signal extinction due to permanganate or ferrate iron-by-products occurrence in high abundance), solutions were diluted with DI water.

EEM were processed with a parallel factor analysis (PARAFAC) using Progmeeff (2019), a software adapted to MATLAB. PARAFAC is a method based on the decomposition of DOM fluorescence signature. Scattering correction helped removing the Rayleigh and Raman interferences and inner filter correction were applied to eliminate alterations due to primary and secondary screen effects.

*Standards fingerprints:* 3D Fluorescence Spectra measurements were carried out on selected water references and on 1 and 2 PAC standard solutions (as defined in section 2.2.1) and compared to the EEM of single PAH component in water. WS water and raw oxidant solutions showed similar response (no peaks appeared), but permanganate and ferrate at elevated concentrations induced signal extinction.

Measured EEM were compared to those standard samples.

#### **2.2.5.6. PAC qualitative analysis by Gas Chromatography-Mass Spectrometry**

EOM obtained from column extraction were analysed in scan mode by GC-MS. Sixteen PAHs (US EPA PAHs), 12 O-PACs, 5 N-PACs and 4 S-PACs were identified with a method described in a previous study (*Chapitre III*).

A GC Agilent Technology 6890N was equipped with a DB-5MS column (60 m  $\times$  0,25 mm d.i.  $\times$  0,25  $\mu$ m film thickness – Agilent Tech.) coupled to an Agilent 5973 inert Mass Selective Detector. One microliter of sample was injected at 300 °C in splitless mode. The GC oven temperature was programmed from 70 °C (held 2 min) to 130 °C at 15 °C/min, then from 130 to 315 °C (held 30 min) at 4 °C/min. The carrier gas was helium at 1.6 mL/min at constant flow.

### **2.3. Results**

#### **2.3.1. DNAPL spiking by drainage-imbibition**

Similar pore volumes ( $70.3 \pm 1.8$  mL) (Table 21) were obtained for the six glass bead columns.

The water solution filling the porosity is considered as the wetting fluid. Drainage with the DNAPL (non-wetting fluid) ended with the coal-tar flowing out from the column, leaving a residual water content around  $29.1 \pm 1.8$  %<sub>vol</sub> (volume %) in the porous media. The reverse operation, re-imbibition with water solution, resulted in  $8.9 \pm 0.3$  %<sub>vol</sub> PV occupied by entrapped DNAPL, according to saturation curves (Figure 49, Annexe 4).

Table 21 - Glass beads mass, pore volume and residual saturations (water and DNAPL) deduced from Drainage-imbibition curves and total remaining DNAPL mass for each column

Glass beads	Col-Ctrl-1	Col-Ctrl-2	Col-Fe-1	Col-Fe-2	Col-Mn-1	Col-Mn-2	Average
Mass of glass beads (g)	340.7	335.4	336.3	339.8	332.6	336.4	336.9 ± 3.0
Pore volume (PV) (mL)	71.9	68.8	70.0	67.9	70.6	72.6	70.3 ± 1.8
Porosity (%)	0.40	0.38	0.39	0.38	0.39	0.40	0.39 ± 0.1
<b>Residual water content after drainage (% volume) in PV</b>	<b>27.7</b>	<b>35.3</b>	<b>27.7</b>	<b>24.8</b>	<b>29.1</b>	<b>29.8</b>	<b>29.1 ± 1.8</b>
DNAPL in pore volume (mL)	44.2	33.5	42.3	43.1	41.5	42.8	41.2 ± 3.9
Calculated mass of DNAPL (d=1,09) in PV after drainage (g)	40.5	30.8	38.8	39.6	38.0	39.2	37.8 ± 3.6
<b>Residual saturation of DNAPL after water re-imbibition (% vol.) in PV</b>	<b>8.8</b>	<b>8.8</b>	<b>9.1</b>	<b>9.3</b>	<b>9.0</b>	<b>8.6</b>	<b>8.9 ± 0.3</b>
DNAPL in pore volume (mL)	6.3	6.1	6.3	6.3	6.3	6.2	6.3 ± 0.1
Calculated mass of DNAPL (d=1,09) in PV after re-imbibition (g)	6.9	6.6	6.9	6.9	6.9	6.8	6.8 ± 0.1
<b>DNAPL mass weighed in the whole system (column, cones, tubes) (g)</b>	<b>20.2</b>	<b>21.4</b>	<b>19.9</b>	<b>12.9</b>	<b>27.4</b>	<b>42.6</b>	<b>24.1 ± 10.2</b>

The total DNAPL remaining in the whole system after water re-imbibition was measured by mass difference between total DNAPL injected in the column and total DNAPL collected from the system after water re-imbibition. The remaining DNAPL mass showed irregular results (from 12.9 g and 42.6 g) for all replicates (Table 21).

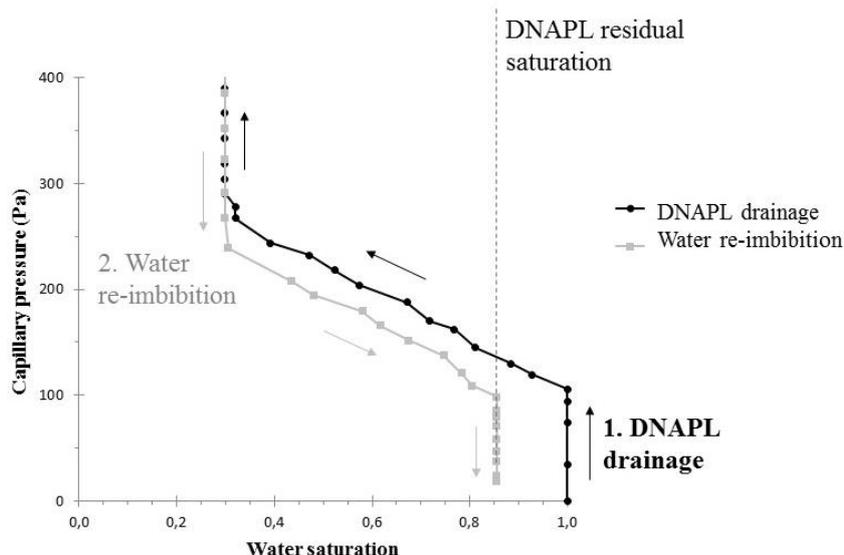


Figure 49 – DNAPL Drainage – water re-imbibition curve in glass beads (1 mm) (column Col-Mn-2), similar curves were obtained for all replicates (Annexe 4)

An average curve was built with all experimental data (six replicates) and this curve was calibrated with the Van Genuchten-Mualem capillary pressure-saturation model (Mualem, 1976; van Genuchten, 1980) by the least squares method (Equation 37). The Sum of Squared

Errors were low ( $SSE < 0.08$ ), which demonstrates a good correlation between the model and the experimental results.

$$S_{ew} = \frac{1}{[1 + (\alpha h_c)^n]^m}$$

$$S_{ew} = \frac{S_w - S_{rw}}{1 - S_{rw}}$$

$$S_w = S_{ew}(1 - S_{rw} - S_{rn}) + S_{rw}$$

Equations 36 – van Genuchten-Mualem model

with:

$S_{ew}$ : effective saturation (-)

$S_w$ : water (wetting fluid) saturation

$S_{rw}$ : water (wetting fluid) residual saturation

$S_{rn}$ : DNAL (non-wetting fluid) residual saturation

$h_c$ : capillary head (m)

$\alpha$ : fitting parameter inversely proportional to the non-wetting fluid entry pressure value ( $m^{-1}$ )

$n$ : width of pore-size distribution (-)

$m=1-1/n$

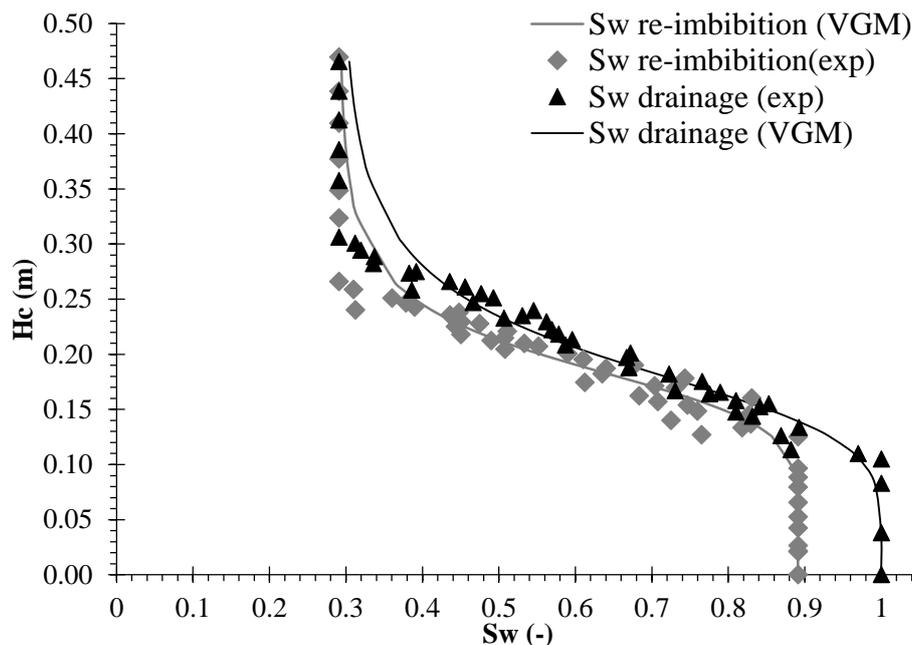


Figure 50 - Drainage - imbibition curves, average experimental data (exp) fitted to the van Genuchten-Mualem capillary pressure – saturation function (VGM)

Average irreducible water saturation ( $S_{rw}$ ) was found to be 29.1%, and DNAPL residual saturation after re-imbibition ( $S_m$ ) was calculated with VGM model at 10.9%, with the parameters  $\alpha = 5,4 m^{-1}$  and  $n = 5,3$  or  $6,7$  for the drainage and re-imbibition curve, respectively.

### 2.3.2. Sequences 2 and 3: Hot water flushing and breakthrough curves

#### 2.3.2.1. Total Organic Carbon (TOC) and Total Inorganic Carbon (TIC)

Water leachates were collected and analysed to follow the evolution of carbon during the entire experimental duration (Figure 51).

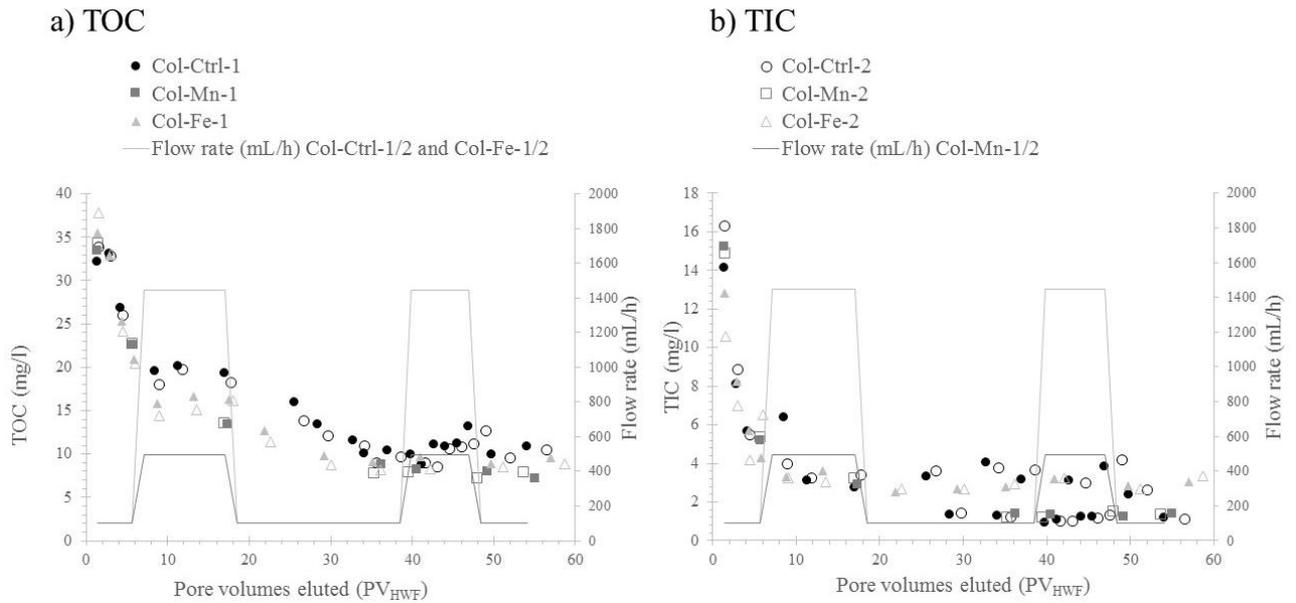


Figure 51 - Total Organic and Inorganic Carbon concentrations in lixiviates during hot water flushing for the six columns (replicates)

The TOC and the TIC concentrations of the first leachate samples, corresponding to water in contact with the DNAPL during the Drainage Imbibition (two weeks drainage-imbibition and three days stagnant), were  $34.5 \pm 1.9$  mg/L and  $14.0 \pm 1.9$  mg/L, respectively. Those concentrations decreased with the continuous hot water flushing to reach an equilibrium at  $9.1 \pm 1.5$  mg/L and  $1.7 \pm 0.7$  mg/L for TOC and TIC, respectively. During higher flow rate flushing, TOC raised slightly in outflowing water (ranging from 1.5 to 5 mg/L).

### 2.3.2.2. UV measurements

The rapid measurement of the absorbance at 254 nm, corresponding to aromatic structures, was measured in many samples (Figure 52). The overall absorbance decreased from  $1.5 \pm 0.1$  (first collected water sample) to  $0.94 \pm 0.07$  at the end of hot water flushing and  $0.77 \pm 0.06$  after the water flushing (at room temperature) due to breakthrough curves. For both injections at higher flow rate, a raise in 254 nm absorbance was observed. Absorbance dropped quickly back to lower values when flow was decreased to 100 mL/h.

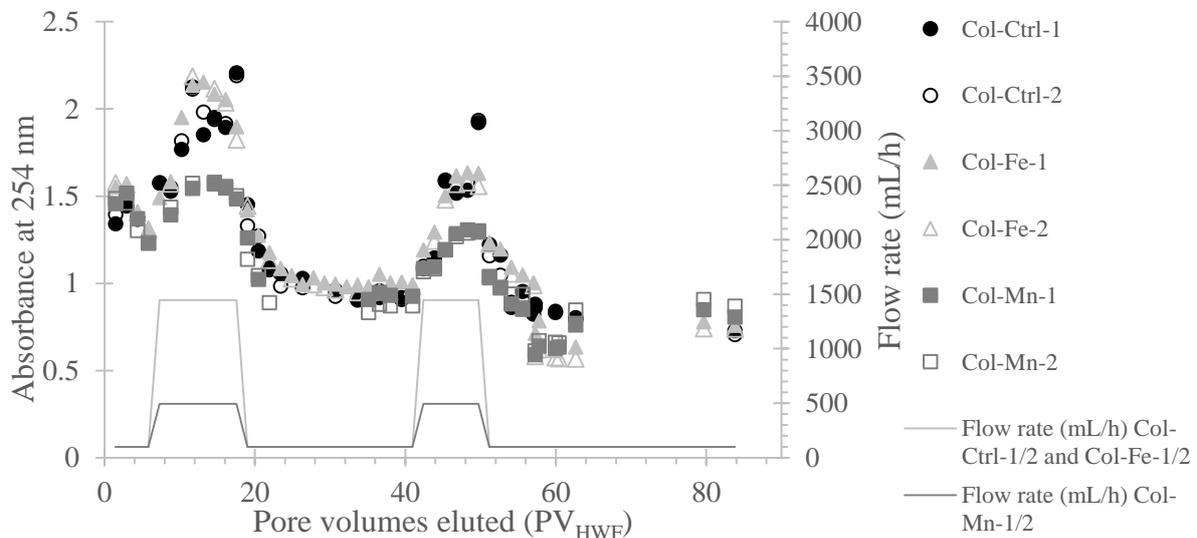


Figure 52 - UV absorbance at 254 nm measured in lixiviates of the six replicates during hot water flushing (HWF).

The SUVA aromaticity index (UV absorbance 254 nm / Dissolved Organic Carbon (DOC)) (Boulangé, 2017; He et al., 2010; Wehrer and Totsche, 2005) of organics in water leachates (Figure 53) showed an important increase for both high flow rate injections, with higher augmentations with the highest flow rate (1446 mL/h), compared to the medium one (494 mL/h). The index also increased from first sample ( $0.043 \pm 0.001$ ) to  $0.10 \pm 0.02$  after 57 PV.

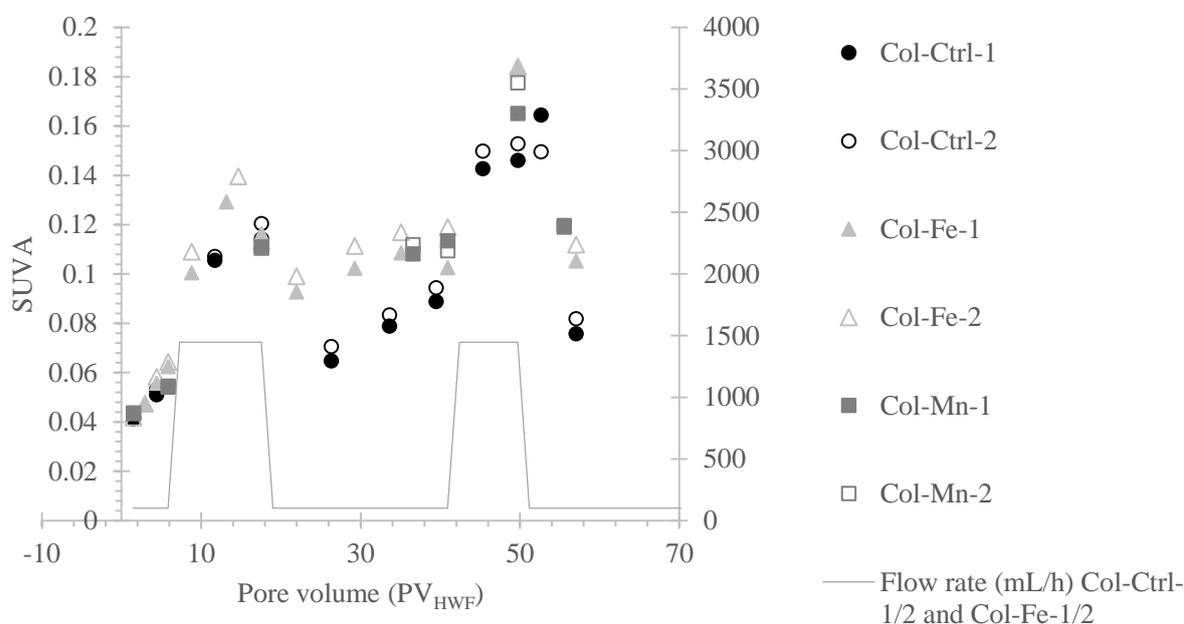


Figure 53 - SUVA index (UV absorbance 254 nm / DOC) measured in the leachates during Hot Water Flushing step (HWF)

### 2.3.2.3. pH, conductivity and redox potential evolution during hot water flushing

Leachates' pH was slightly basic and quite constant c.a. 9.1. The hot water flushing decreased slowly the pH value to 8.8. No tremendous changes were observed with higher flow rate.

Conductivity of the incoming water was set at  $1500 \mu\text{S}/\text{cm}$  with  $\text{MgSO}_4$  addition. Water leachate conductivity started at  $1578 \pm 11 \mu\text{S}/\text{cm}$  and decreased over 4.4 PV before reaching an equilibrium around  $1506 \pm 8 \mu\text{S}/\text{cm}$ . The two injections at higher rates did not change the conductivity.

Redox potential was stable over the hot water flushing, with values equal to  $318 \pm 26 \text{ mV}$ .

### 2.3.2.4. Breakthrough curves before oxidation (BC1)

Breakthrough curves were measured at a constant flow rate (100 mL/h). The six replicates showed very similar evolution of the bromide concentrations (Figure 54), with a rapid ionic saturation of the porous media (over 2-3 pore volumes, from  $\text{PV}_{\text{BC1}} = 1.4$  to  $\text{PV}_{\text{BC1}} = 4.0$ ), and a slightly longer desaturation (over 3.5 – 5 pore volume, from  $\text{PV}_{\text{BC1}} = 21.1$  to  $\text{PV}_{\text{BC1}} = 25.5$ ).

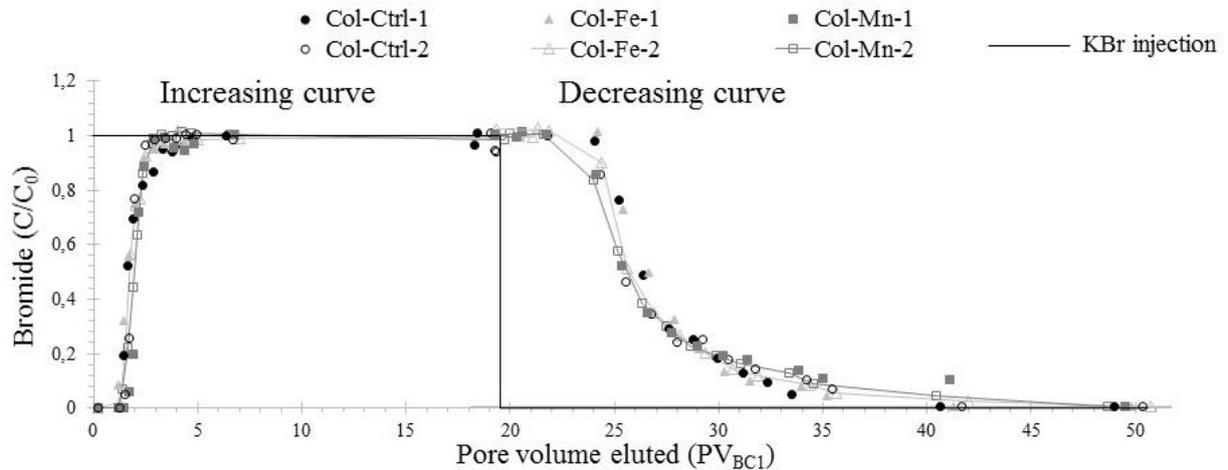


Figure 54 - Bromide ion breakthrough curves (BC1) measured for six replicates before oxidation, Increasing curve (Br-injection 20 mg/L), and Decreasing curve with water solution (WS) injected

Water residence time ( $t_w$ ) can be calculated using:

$$t_w(\text{h}) = \text{Pore Volume (mL)} / \text{flow rate (mL/h)}$$

For all column replicates  $t_w = 0.70 \pm 0.02$  hours.

The tracer's average residence time  $t_m$  in the porous media is given at the inflection point of the increasing curve (bromide =  $f(\text{time})$ ). It was measured in the replicates between 1.32 h (79 min) to 1.55 h (93 min).

The fluid's velocity ( $v$ ) in the pores can be calculated thanks to:  $v_{\text{pore}} = h / t_m$  with  $h$ : column height (m) and  $t_m$  given in seconds. The tracer is flowing through the porous media at a pore velocity of  $[1.72 - 2.02] \cdot 10^{-5}$  m/s.

### 2.3.3. Sequences 4 and 5: Oxidations and final water flushing

These steps are described together to take into account both the oxidation and the decrease in oxidant concentrations during the final water flushing.

#### 2.3.3.1. Evolution of water parameters

**pH** in water leachates was dependant of the oxidant nature and concentration.

- **Permanganate:** The pH variations were limited during permanganate injection: from 8.8 at the beginning of the permanganate injection at 2.6 g/L (end of hot water flushing) to 7.94 after 12 PV (*Annexe 5*). pH raised to 8.3 and 8.8 for higher permanganate concentrations (11.7 g/L and 19.5 g/L, respectively).

During the final water flushing, the pH rapidly dropped to 7.0 and stayed at this value for over 20 further PV. Only the two last leachates ( $PV_{\text{FWF}} = 80-83$ ) exhibited a small pH increase to 7.4.

- **Ferrate:** the pH raised drastically after each concentrated ferrate injections (*Annexe 5*): at 50 mg/L pH increased to 13.4 and maximum value (14) was reached for higher concentrations. Between each injection at 50 g/L, when 0.5 g/L ferrate was added, the pH decreased to 10.5 after 17 PV (without reaching a plateau before the new concentrated injection), only the addition of 1 g/L ferrate over 2 days seemed to equilibrate to pH = 10.6 after more than 55 PV.

After ending the oxidation, 6 PV of water solutions were necessary to start decreasing the pH, which reduced then following a linear slope of -0.25 pH/PV.

**Conductivity** showed a rapid evolution linked to oxidant concentration: 1.5 to 3 PV were sufficient to reach an equilibrium (*Annexe 5*).

- In the case of permanganate injection, water leachate conductivity reached 3.54 mS/cm, 10.06 mS/cm, 10.20 mS/cm and 15.18 mS/cm for oxidant concentrations of 2.6 g/L, 11.7 g/L, 12.9 g/L and 19.5 g/L, respectively (Col-Mn-1). The imposed conductivity (1500  $\mu$ S/cm) was completely overtaken by the permanganate injection.

At the final of the water flushing (FWF), after 19 PV injection of WS, the conductivity decreased to 2000  $\mu$ S/cm.

- In the case of ferrate injection at a 50 g/L concentration, solution's conductivity raised to  $77.8 \pm 5.5$  mS/cm. For ferrate concentrations of 177 g/L and 255 g/L, the conductivity increased to  $214.5 \pm 2.6$  and 300 mS/cm, respectively. For low ferrate concentration (0.5 g/L or 1 g/L), conductivity values decreased close to those of the incoming solution ( $1781 \pm 93$   $\mu$ S/cm). With higher ferrate concentrations, more than 17 PV were necessary to diminish the conductivity to the imposed one.

**Redox potential (Eh)** is mainly controlled by the oxidant's occurrence in the leachates.

For permanganate, Eh raised rapidly (after 1.5 PV injected) from  $318 \pm 26$  mV to  $838 \pm 18$  mV with injection of oxidant at 2.6 g/L, and further to 900-920 mV with higher oxidant concentrations, showing saturation of the probe over the entire oxidation. The stop and flow time during permanganate oxidation did not induce noticeable variations in water parameters.

With final water flushing, the redox potential was slowly lowered from 900 mV to 758 mV over the first 50 PV, before a more rapid decrease to  $430 \pm 4$  mV with 22 more PV (from  $PV_{FWF} = 62.8$  to 78.3).

In contrary to permanganate, ferrates injections at high concentrations induced a decrease in Eh (*Annexe 5*). During the first ferrates addition at 50 g/L, Eh dropped from  $318 \pm 26$  mV to  $143 \pm 15$  mV. With 0.5 g/L and 1 g/L ferrate injections, the redox potential increased to a maximum of  $468 \pm 13$  mV. For each pulse between the highly concentrated ferrate injections (50, 177, 255 or 309 g/L) to low concentrations (0.5 or 1 g/L), Eh oscillated similarly between 156 mV and 428 mV.

Final water flushing showed an increase in Eh value of the leachates to 501 mV.

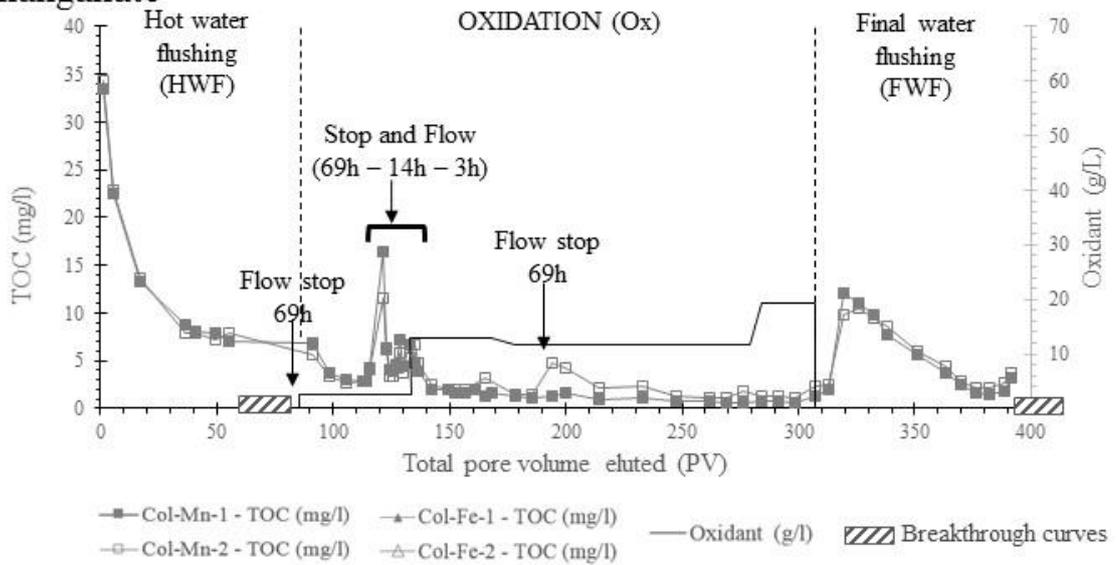
### 2.3.3.2. TOC measured in water leachates during oxidation and end-water flushing

#### Permanganate injection

Total Organic Carbon (TOC) concentration in leachates decreased from 9.1 mg/L (end of hot water flushing) to an equilibrium at 2.84 mg/L reached after 20 PV injection of  $KMnO_4$  at a concentration of 2.6 g/L (Figure 55a). Higher concentrations of TOC were observed during stop and flow tests, with values depending on the stop duration (higher TOC values were reached after 69 h: in average 14.0 mg/L than after 14h: 5.4 mg/L). For higher permanganate concentrations injected in continuous flushing, the TOC values decreased further to 1.0 mg/L.

During the final water flushing (12 PV), TOC values firstly raised to an average of 11.3 mg/L, and then decreased slowly over more than 50 PV (from  $PV_{FWF}=12$  to 74) to a TOC minima of 1.8 mg/L. Concentration raised then slowly with the ten last pore volumes to  $3.5 \pm 0.4$  mg/L.

### a) Permanganate



### b) Ferrate

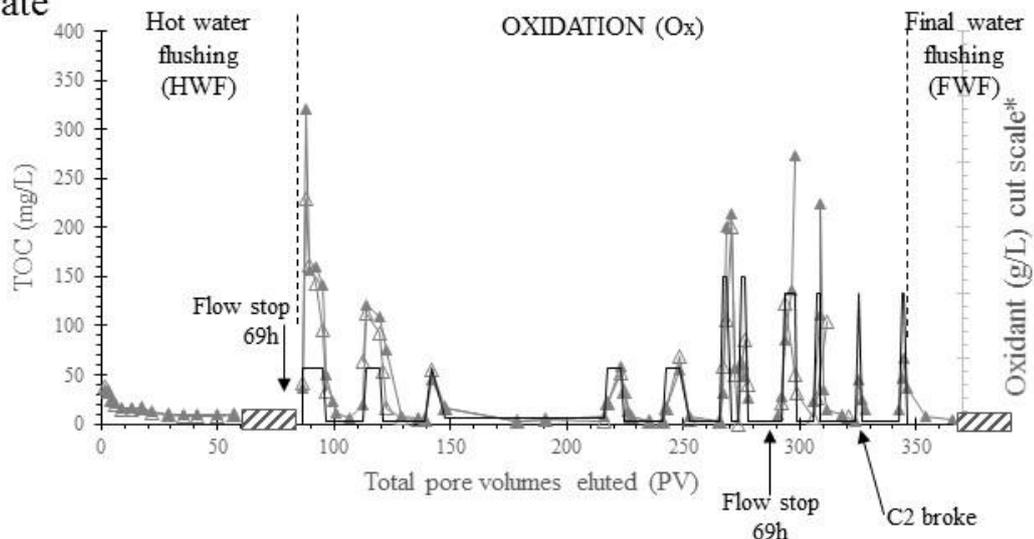


Figure 55 - Total Organic Carbon (TOC) values in outcoming lixiviates from (a) Col-Mn-1 and Col-Mn-2 columns during hot water washing, permanganate oxidation and final water flushing, (b) Col-Fe-1 and Col-Fe-2 columns during hot water washing, ferrate oxidation and final water flushing. PV are adjusted to pore volumes eluted from columns N° 1 and overlapped with the oxidant's concentration curve as detailed in Figure 48 - \* cut scale = curve adapted to be able to see differences from 0.5 g/L to 309 g/L, see corresponding concentrations on Figure 48

### Ferrate oxidation

As explained before (§2.2.5.3), TOC values are disturbed by the oxidant at intermediate (50 g/L) and high concentrations (177, 255, 309 g/L). Measured values are not exploitable, but the pattern is interesting. For the first ferrate injection at 50 mg/L, TOC concentrations were at their maximum in water leachates (at 321.0 and 229.9 mg/L for Col-Fe-1 and Col-Fe-2, respectively). Then, for each new injection at 50 g/L (ferrate concentration), the TOC values decreased to reach a plateau close to  $55.7 \pm 7.8$  mg/L (Figure 55b). Same pattern of initially high TOC tending to diminish to this plateau after some repeated injections was also observed for higher concentrations of ferrate (177 g/L, 255 g/L or 309 g/L).

Each ferrate injections at low concentrations (0.5 g/L or 1 g/L after the elution of 10 PV or more) allowed the TOC to decrease close to  $3.5 \pm 0.6$  mg/L.

At the end of the final water washing (20 pore volumes WS injected), TOC value was measured at 4.4 mg/L in Col-Fe-1 leachates.

### 2.3.3.3. UV and Fluorescence spectroscopy – evolution of leachate fingerprints

#### UV absorbance

525 nm absorbance (permanganate) values revealed that permanganate concentration in water was similar in incoming and outgoing solutions of the columns whatever the flow and concentrations except with the 69h stop (decrease of 0.36 g/L  $\text{KMnO}_4$  slightly higher than the uncertainty of 0.15 g/L).

During final water flushing, 254 nm absorbance (aromatics) of permanganate oxidized leachates' decreased below 1 g/L after 22 PV and reached zero after 56 PV of WS injected. Measures on the four following water samples showed an increase in absorbance at 254 nm from  $0.13 \pm 0.02$  to  $0.40 \pm 0.07$ .

No 254 nm absorbance measures with ferrates are discussed as final water washing was shorter and solutes/particles were still released (perturbing the analysis).

#### Fluorescence Spectra measurements

The EEMs obtained on HWF leachates showed similar fingerprints over the whole sequence, without any visible difference during higher flow rate injections (Figure 56).

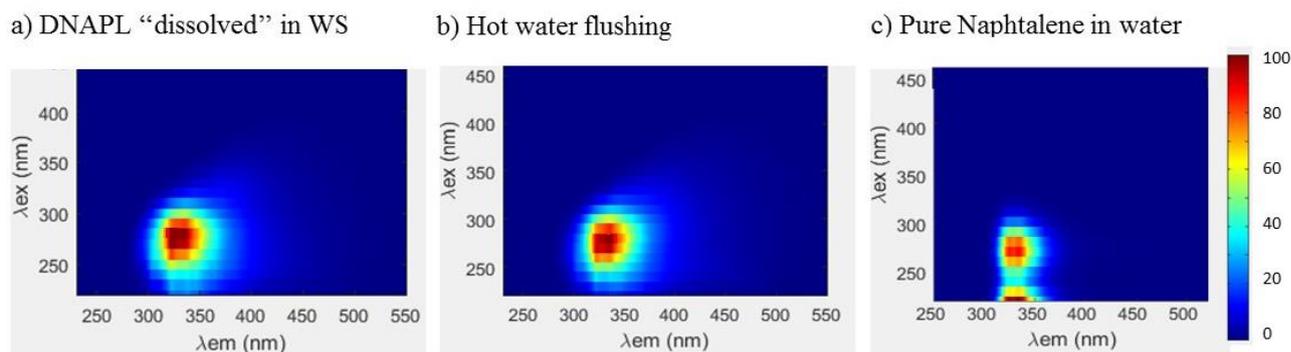


Figure 56 - Excitation-Emission Matrices contour plot normalized to unit of a) DNAPL "dissolved" in WS, b) EEM contour plot obtained for all samples under Hot Water Flushing, same fingerprints were measured for all six replicates c) EEM contour plot of pure naphthalene in water (measured by CETRAHE), both emitting wavelength regions are related to the naphthalene (Coble et al., 2014)

Dissolved compounds in the DNAPL showed a major peak at [ $\lambda_{\text{Ex}} = 260 - 280 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{Em}} = 320 - 340 \text{ nm}$ ] region, and a peak at [ $\lambda_{\text{Ex}} = 220 - 230 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{Em}} = 320 - 340 \text{ nm}$ ] region, (more visible with higher dilution, Figure 57a).

**Permanganate injection:** Fluorescent fingerprints of water leachates during oxidation with permanganate were rapidly unusable (after  $V_{\text{Ox}} = 9 \text{ PV}$ ), as the oxidant's presence led to signal extinction. At the beginning of oxidation ( $V_{\text{Ox}} = 0-3 \text{ PV}$ ), EEM exhibit (i) the main "dissolved DNAPL" peak signature but also (ii) a new massif at [ $\lambda_{\text{Ex}} = 220 - 240 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{Em}} = 400 - 450 \text{ nm}$ ] that rapidly appears ( $V_{\text{Ox}} = 4.4 \text{ PV}$ ) (Figure 57b). Samples collected during the final water washing only showed the "dissolved DNAPL" fingerprint (Figure 57c).

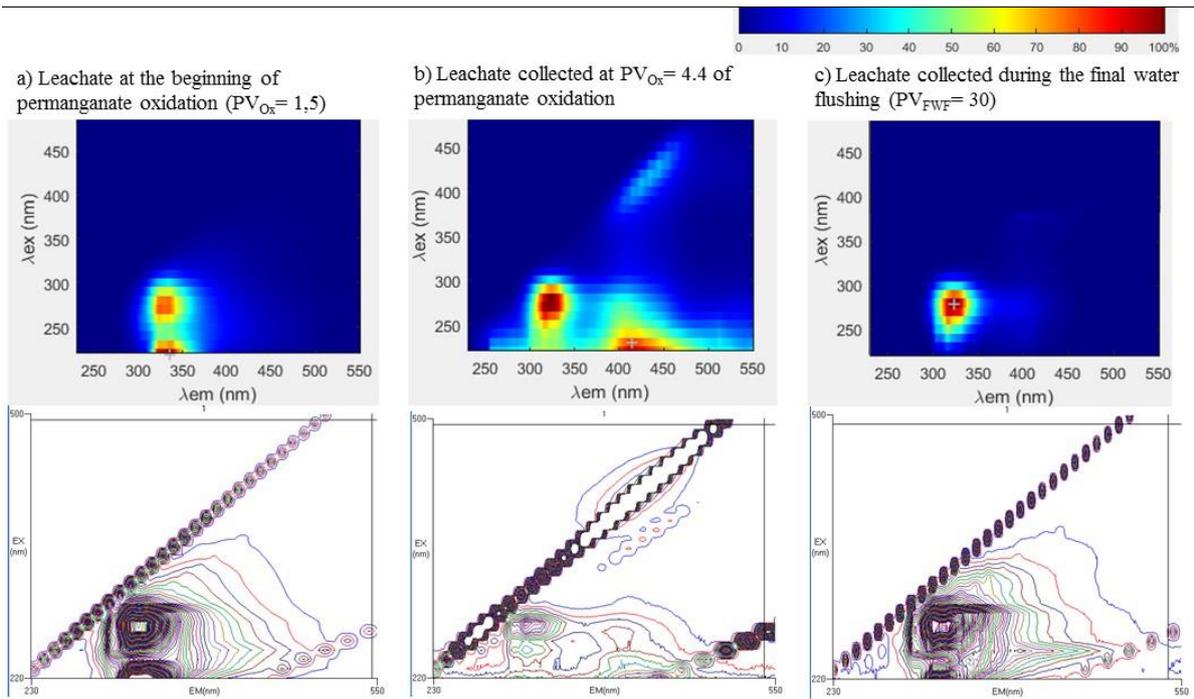


Figure 57 - Excitation-Emission Matrices (raw spectra underneath, Progmeeef treated and normalized to unit, contour plot above) of three leachates from permanganate treated column Col-Mn-1, a) Leachate  $V_{Ox} = 1.5$  PV permanganate oxidation (2.6 g/L, no oxidant detected), b) Leachate  $V_{Ox} = 4.4$  PV permanganate oxidation (2.6 g/L), c) Leachate collected during the final water flushing ( $V_{FWF} = 30$  PV)

**Ferrate injection:** During ferrate oxidation, leachates collected for injection concentrations above 200 g/L were unusable, due to extinction induced by the occurrence of iron solutes or nanoparticles. Formation of two new massifs (Figure 58b), one visible during and just after each concentrated ferrate injections at  $[\lambda_{Ex} = 255-280 \text{ nm}; \lambda_{Em} = 390-420 \text{ nm}]$  region, and the other one, well defined at  $V_{Ox} = 3$  PV but less visible in all other leachates, at  $[\lambda_{Ex} = 300-330 \text{ nm}; \lambda_{Em} = 395-425 \text{ nm}]$ . Those new peaks showed highest intensity during the first ferrate injection at 50 g/L, even overtaking the ‘‘DNAPL’’ fingerprint between  $PV_{Ox} = 3.0$  and 7.3.

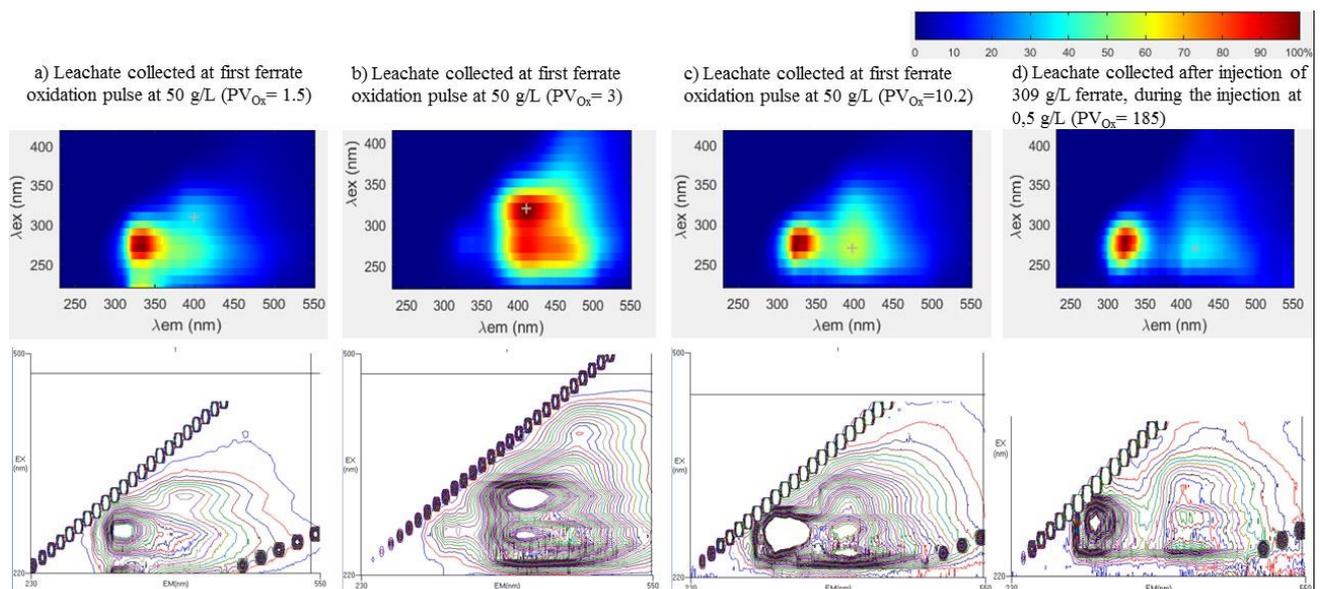


Figure 58 - Excitation-Emission Matrices (raw spectra underneath, Progmeeef treated and normalized to unit-contour plot above), of leachates during ferrate oxidation, Leachates collected during first ferrate oxidation pulse at 50 g/L a)  $V_{Ox} = 1.5$  PV, b)  $V_{Ox} = 3$  PV, c)  $V_{Ox} = 10.2$  PV, and d) Leachate collected during injection at 0.5 g/L ferrate, 1.5PV after ending a pulse at 309 g/L ferrate ( $V_{Ox} = 185$  PV)

Next pulses with concentrated injections were less impacted (Figure 58d). During low concentrated ferrate injections, after six pore volumes of 0.5 g/L or 1 g/L, the EEMs were like the main “dissolved DNAPL” one (Figure 56a). At the end of this experiment, only three pore volumes WS flushing were necessary to make those “new peaks” disappear and get back to “DNAPL” fingerprint.

#### 2.3.3.4. Breakthrough curves after oxidation

Breakthrough curves were measured after final water flushing on columns Col-Fe-1 (ferrates) and col-Mn-1 and 2 (permanganate). No visible particles were observed in the permanganate treated columns, whereas Col-Fe-1 contained many ferric deposits (the bottom cone was filled with rust-particles).

In columns treated by **permanganate**, bromide concentration started to increase after 1.4 PV, to reach a maximum value after 3.3 PV (Figure 59). The ionic tracer concentration decreased more rapidly after one PV and ended after 4.5 PV.

With the column treated by **ferrate**, bromide concentration increased from 0.25 PV but slower than for permanganate, the initial concentration ( $C_0$ ) was not totally reached after 7.6 PV. Decrease in bromide concentration was observed from the first collected leachate but did not attain zero ( $C/C_0 = 0.05$ ) in concentration after 5.8 eluted PV.

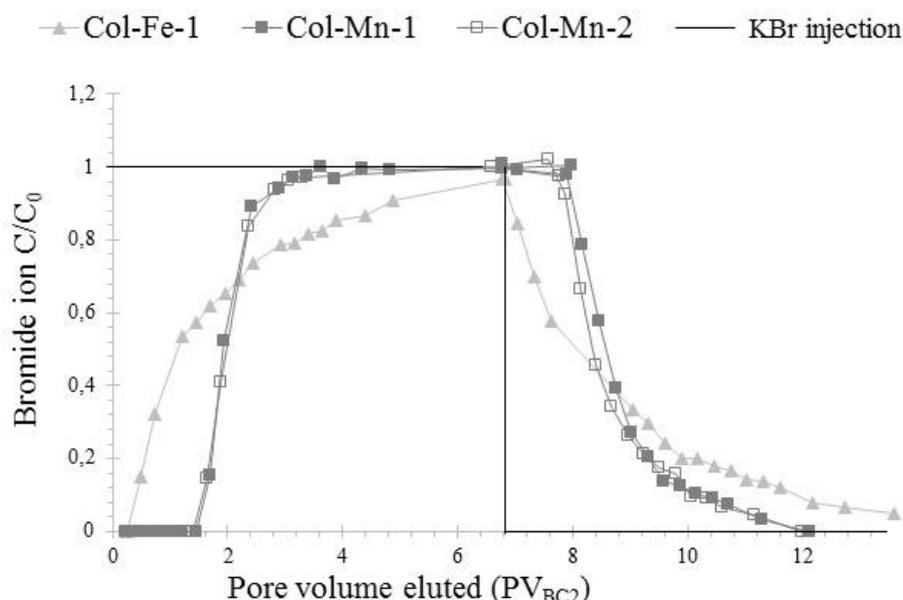


Figure 59 - Breakthrough curves obtained after oxidation with ferrate (Col-Fe-1) or permanganate (Col-Mn-1 and Col-Mn-2) and final water flushing, Col-Fe-2 wasn't measured due to technical problems

### 2.3.4. Column dismantling, remaining DNAPL extraction and analyses

#### 2.3.4.1. GC-MS analyses, evolution of PAH and polar PAC proportions

GC-MS analyses were used to qualitatively observe the evolutions in composition of raw DNAPL after hot water washing, and after oxidations (and final water flushing), in the columns but also on some particles flushed out during oxidation. Proportions were calculated based on peak area ratios (Table 22, 23, 24).

Table 22 - Ratios of PAHs and O-PACs peak areas (GC-MS analysis) obtained on raw DNAPL, and extracted Glass beads after treatments

Glass Beads	raw DNAPL	Glass beds Medium value after hot water flushing	Glass beds Medium value after permanganate oxidation	Glass beds Medium value after ferrate oxidation
≥ 4 rings PAHs / 2-3 rings PAHs	0,025 +/- 0,001	0,295 +/- 0,011	0,270 +/- 0,002	0,321 +/- 0,010
9H-fluorenone/ fluorene	0,015 +/- 0,002	0,003 +/- 0,001	0,005 +/- 0,001	0,046 +/- 0,003
10 ketone O-PACs / PAHs	0,002 +/- 0,0002	0,001 +/- 0,0001	0,001 +/- 0,0001	0,005 +/- 0,0002

Table 23 - Ratios of PAHs and O-PACs peak areas (GC-MS analysis) obtained on raw DNAPL and extractable organic matter from particles lixiviated during and after permanganate treatment

	Filters collected under permanganate injections					
	raw DNAPL	(PV <sub>Ox</sub> = 7.5) 2,6 g/L	(PV <sub>Ox</sub> = 164-171) 11,67 g/L	(PV <sub>Ox</sub> = 164-171) 18,6 g/L	(PV <sub>FWF</sub> = 56) 0 g/L	(PV <sub>FWF</sub> = 46) 0 g/L
≥ 4 rings PAHs / 2-3 rings PAHs	0,025	0,045	0,095	0,095	0,067	0,269
9H-fluorenone / fluorene	0,015	168,4	118,1	228,7	307,6	265,8
10 ketone O-PACs / PAHs	0,002	0,72	0,62	0,41	0,53	0,37

Table 24 - Ratios of PAHs and O-PACs peak areas (GC-MS analysis) obtained on raw DNAPL and extractable organic matter from particles lixiviated during and after ferrate treatment

	Filters collected under ferrate injections				
	raw DNAPL	(PV <sub>Ox</sub> = 7.5) 50 g/L	(PV <sub>Ox</sub> = 180) 309 g/L	(PV <sub>Ox</sub> = 182) 177 g/L	(PV <sub>FWF</sub> = 19) 0 g/L
≥ 4 rings PAHs / 2-3 rings PAHs	0,02	0,40	0,69	2,19	0,86
9H fluorenone / fluorene	0,0	21,2	33,5	38,6	19,4
10 ketone O-PACs / PAHs	0,002	0,056	0,084	0,10	0,14

In glass beads, high enrichment (more than ten times) of HMW PAHs (4 and more rings) was observed between raw DNAPL and EOM from glass beads after hot water flushing. Even higher ratio was obtained after ferrate oxidation, and slightly lower with permanganate oxidation.

During permanganate treatment, the particles collected on the filters showed a lower HMW PAH/LMW PAH ratio than the remaining phases in the glass beads, closer to the raw DNAPL ratio. Only the particles collected at V<sub>FWF</sub> = 46 PV gave higher results, similar to the glass beads composition.

Particles / DNAPL blobs flushed out from the Col-Fe columns at the beginning of oxidation also showed higher proportions of HMW PAHs than raw DNAPL, even higher than inside the glass beads, and seem to increase with the number of pore volumes eluted, with a particularly high amount at V<sub>Ox</sub> = 182 PV for Col-Fe-2 (177 g/L ferrate).

EOM signatures in the column packing showed a low depletion of O-PACs after HWF and oxidation with permanganate compared to the initial ratio (in raw DNAPL), whereas a low increase was observed in the columns treated with ferrates.

Particles/DNAPL blobs from permanganate treatment leachates exhibited a high enrichment in O-PACs and especially 9H-fluorenone compared to the glass beads and initial DNAPL (around 150-275 times higher). This ratio remained high even after  $V_{FWF} = 56$  PV water eluted. A thorough identification of all peaks observed on the chromatograms exhibited a wide diversity of oxygenated compounds for the eluted particles from permanganate treatment (extracted filter at  $V_{Ox} = 7,3$  PV). A total of 32 new or enriched O-PACs were identified, mostly ketones and aldehydes, but also some alcohols, anhydride and ketones from N- or S-PACs. Main enrichment was observed for 9H-fluorenone (which represented 42.6% of all 32 O-PACs formed or enriched), but some other compounds were also produced in higher proportions: anthraquinone (5,6%), diphenyl sulfone (8,7%), and naphtalic anhydride (13,1%) (no other compound was accumulated higher than 3,3%). The global proportion of formed O-PACs compared to total identified compounds is enhanced by 48% (Figure 60c).

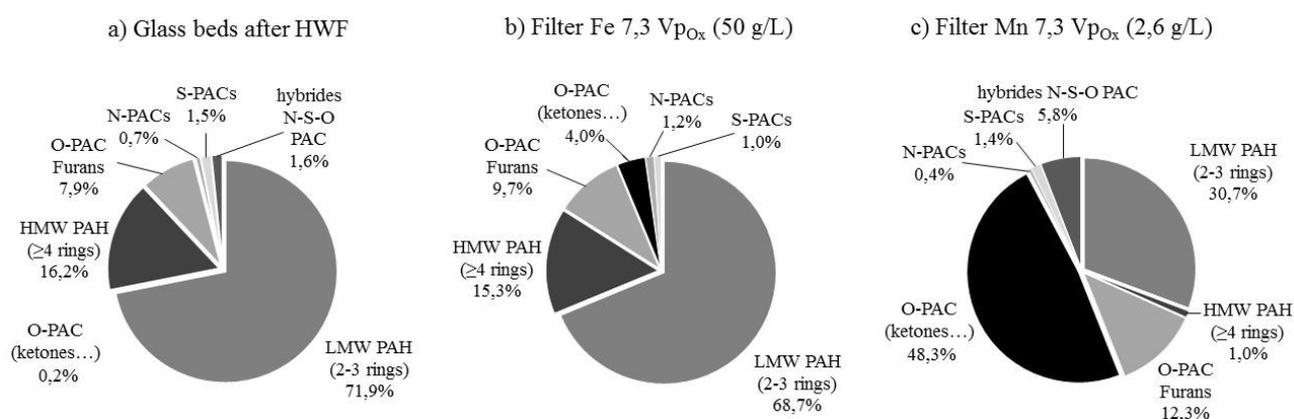


Figure 60 - Proportions of different PAHs and polar PACs analyzed in the total Extractable Organic Matter from a) Glass beads after Hot Water Flushing (HWF) Col-Ctrl, b) particles filtrated from lixiviate at  $V_{Ox} = 7,3$  PV under ferrate injection (50 g/L), c) particles filtrated from lixiviate at  $V_{Ox} = 7,3$  PV under permanganate injection (2,6 g/L)

Particles/DNAPL drops collected during ferrate treatment showed also an enrichment of O-PACs and 9H fluorenone but to a lower extent, (in range of 24-50 times the initial ratio in DNAPL). The formed ketone-O-PACs/PAHs and furans proportions seemed to increase slightly with higher ferrate concentrations, and even further under final water flushing. Same thorough identification didn't reveal as many O-PACs as for permanganate treatment, only the 9H-Fluorenone and [1,1']-biphenyl-4-carboraldehyde were significantly produced, they represented 4% of total organic signal (Figure 60b).

## 2.4. Discussion

### 2.4.1. Pollutants and global characteristic evolution before oxidation

#### 2.4.1.1. Initial DNAPL spiking

Even if the six columns gave similar characteristics (glass beads mass, pore volume, measured residual water and DNAPL saturation in the porous media), the DNAPL mass remaining in the whole system (column and cones) after the spiking step was more heterogeneous from a column to another (Table 21). Moreover, irregular pollutants repartition was also visible inside the porous media for all columns (Supplemental info: Figure 61), with DNAPL drops, pools, and some pores apparently free from organic phase: an insular DNAPL residual saturation.



Figure 61 - Photographie d'une colonne de billes de verre après Drainage - Imbibition, corps de colonne (gauche et milieu), ou vue du dessus du cône haut (droite)

Drainage-imbibition curves showed a medium value of  $8.4 \pm 1.9$  %<sub>vol</sub> residual DNAPL saturation in the porous media. Similar residual saturation (10.9%) was calculated with the van Genuchten-Mualem model on the average experimental curve, attesting that this model can be used with this experiment.

The shape of the curves and the calculated VGM parameters ( $\alpha$  and  $n$ ) are consistent with those obtained by other studies in glass beads with a dual system of wetting and non-wetting fluid water-air (Cao et al., 2018; Chiapponi, 2017; Sweijen et al., 2017). The obtained DNAPL residual saturations seem consistent with dual systems (water – NAPL): residual saturation in sand can range from 15% to 50% of pore volumes (Mercer and Cohen, 1990), and soils exposed to coal-tar showed residual saturation in columns experiments between 7.7% and 22.6% depending on tar's viscosity and soil's composition (Kong, 2004). Moreover, the width of pore-size distribution (parameter  $n$ ) raises between the drainage and the re-imbibition, sign that the heterogeneity of the porous media is enhanced by the presence of DNAPL residual drops.

High differences were observed between total mass of weighed DNAPL and mass deduced from residual saturation of organic pollutants in the porous media. These differences may be explained by entrapment of pure DNAPL phase in the neighbourhood of the sintered-glass filter inside both cones (Supplemental info: *Figure 61*). Some DNAPL was also trapped inside the injection plastic tube connected to the down cone.

Another hypothesis that could partly explain these differences is the evolution of the DNAPL phase in contact with glass particles and water over time. The complete drainage imbibition took two weeks, with standstill periods (night and week-end), giving time to low molecular weight organic compounds (more soluble organic compounds than HMW PACs) to migrate into water, whereas higher molecular mass compounds remained adsorbed on solid phases. Many authors have shown formation of an interfacial high viscosity skin-like film between water and tar pools with time (Alshafie and Ghoshal, 2004; Luthy et al., 1993; Scherr et al., 2016). Luthy et al., (1993) showed through the pendant drop method a high difference in the coal-tar's drop deformation behaviour after only 3 days in contact with water. Enrichment of high molecular weight structures at this interface has been measured (Ghoshal et al., 2004; Scherr et al., 2016), leading to mass transfer limitation of soluble compounds from the DNAPL pool to the water phase (Alshafie and Ghoshal, 2004; Ghoshal et al., 2004; Luthy et al., 1993; Scherr et al., 2016). Formation of such films is possible over the drainage-imbibition time, probably leading to a fractionation effect implying a preferential mobilisation of low-molecular weight compounds and a relative enrichment in the residual saturation of high molecular mass PAC. This enrichment could lead to a higher density, and therefore imply a higher mass of residual DNAPL than deduced from saturation curves.

#### 2.4.1.2. Impact of hot water flushing on organic signature

With the BIOXYVAL project, the polluted aquifer is first intended to be treated by heat enhanced pumping to remove pure DNAPL phases before applying other treatments. In the interest of acting similarly, hot water was firstly injected in the columns.

At 100 mL/h, hot WS injected transferred its heat to the system and leachates left the column at 20 °C, probably creating a gradient of temperature inside the porous media. Two higher flow rate sequences were applied during the hot water flushing in order to raise the temperature inside the whole porous media and help displacement of DNAPL drops. Indeed, without high changes in temperature or fluid viscosity/flow, the residual DNAPL entrapped in pores is considered to be immobile (Kong, 2004). Remobilisation of DNAPL drops was observed for both tested rates (494 or 1446 mL/h).

**Total Organic Carbon** in first water leachate ( $34.5 \pm 1.9$  mg/L) probably stands for the dissolution equilibrium of all organics (naphthalene's solubility in water, for instance, is 32 mg/L at 25°C), as DNAPL and water were in contact more than two weeks. With start of continuous injection, organics may not have time to dissolve and reach this equilibrium, what could explain the TOC decrease. The value reached what seemed to be a plateau after 50 PV eluted, which is probably the dissolution equilibrium at this flow rate. Higher flow rate increased slightly the TOC expelled from the columns thanks to higher temperatures (higher dissolutions of organics). Remobilized DNAPL drops were trapped on the tube between top of the column and the collection flasks and were therefore not measured by TOC.

**UV absorbance** at 254 nm attested that absorbance of aromatic rings increased rapidly during the high rate flushing, which could stand for an increased in PACs or higher molecular weight aromatic compounds (more condensed rings) dissolved concentrations thanks to higher water temperature (as solubility increases with heat). The **SUVA aromaticity index** seemed to confirm that aromaticity of mobilized organic matter increased with injected flow rate. It also showed a slow SUVA evolution over the total HWF step, which could be explained by a modification of the dissolved molecule nature.

At the beginning of the hot water flushing, LMW PACs (i.e. naphthalene, dibenzofuran...) are probably in equilibrium with their solubility values, implying a predominance of these LMW PACs with 2 aromatic rings. Thanks to hot water injections, the dissolution equilibrium was modified. Three phenomena took place: (i) increase in temperature, which favor the dissolution of the organic compounds and (ii) increase in flow rate, which impact the mobilization of pollutants but also the temperature in the column; both may induce the dissolution and mobilization of Higher MW PACs (3 rings), increasing the SUVA ratio. This also explain the differences observed between the two flow rates. And (iii) slow depletion of LMW compounds from the DNAPL-water interfaces, which could explain the final evolution of leachates absorbance and SUVA index, despite the decrease in TOC. The rapid lixiviation of LMW PAC from coal tar polluted soil, measured in the aqueous phase (column experiment, injection of water at ambient temperature), has been compared to Raoult's law prediction of dissolved concentrations (Boulangé, 2017). The author measured an increasing deviation between observed dissolved concentrations and the law's prediction, underlying the evolution of the dissolution equilibrium over time with depletion of dissolved PACs, like the measures of this study.

The depletion of LMW PAHs was also measured in the EOM from the glass beads after HWF, the molecular distribution (**GC-MS analyses**) compared to raw DNAPL clearly showed an enrichment in HMW PAHs (Table 22) supporting that the applied protocol clearly enhances the depletion of LMW PAHs. Decrease in O-PACs proportion was also measured on the two control columns (after hot water flushing). Higher MW O-PAC were quantified in the columns

and LMW compounds (dibenzofuran, 9H-fluorenone) were less concentrated, which could also be explained by their dissolution.

### Fluorescence spectroscopy

Compared to PAHs such as anthracene, fluoranthene, fluorene, naphthalene, phenanthrene and pyrene (Tedetti et al., 2010), or the 16 US EPA PAHs mixture (Supplemental Info - Figure 62), the fluorescence fingerprint of the dissolved DNAPL showed less peaks.

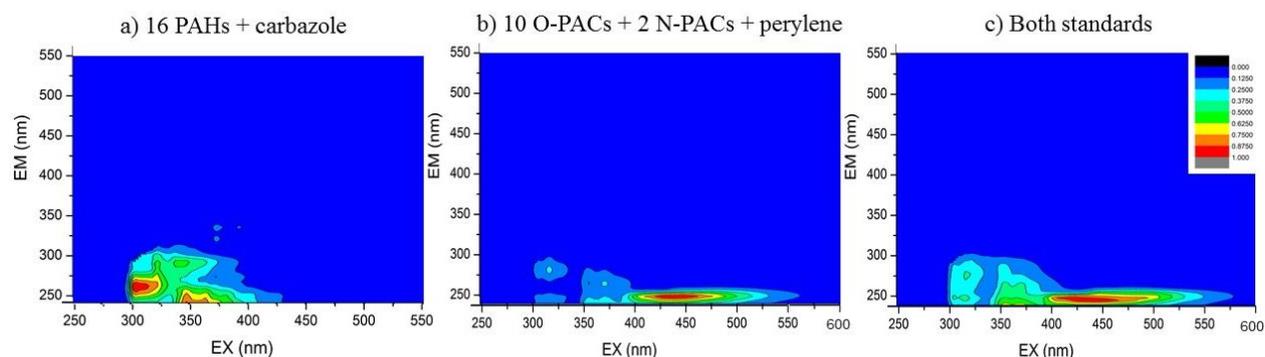


Figure 62 - Excitation-Emission Matrices contour plot of dissolved standards in water: a) 16 PAHs and carbazole, b) mixture of 10 O-PACs, two N-PACs and the perylene, c) both standard at similar concentrations (Chapitre II) – measures done by GeoRessource Laboratory on an Aqualog – Horiba Scientific

The EEM was instead highly similar to the naphthalene's EEM spectra (as single component in water (Figure 56), showing same shape and the two major peaks at [ $\lambda_{Ex} = 220 - 230 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 320 - 340 \text{ nm}$ ] and at [ $\lambda_{Ex} = 260 - 280 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 320 - 340 \text{ nm}$ ] as other studies have measured in water, (Ferretto et al., 2014; Tedetti et al., 2010). This fingerprint may be explained as the naphthalene is one of the main components of the studied DNAPL and has the highest solubility (32 mg/L - 25°C), compared to other PAHs. N- and S-PACs can have higher solubilities but are less concentrated, and the solubility of dibenzofuran (also one of the main components of this DNAPL) is 5.29 mg/L (25°C). The naphthalene's fluorescence may overlap those of other compounds, as this molecule and its methyl-dimethyl-forms are predominant. Interestingly, this predominant fingerprint persists over the HWF even when the SUVA raises. More condensed PACs would have been expected to be visible at higher  $\lambda_{Ex/Em}$ .

### Evolution of other global water parameters (pH, conductivity...)

The small decrease in pH with pore volumes eluted is consistent with the decline of the lower TOC water concentrations (TOC) of dissolved pollutants, as organic compounds inherited from DNAPL induce a slightly basic solution.

Initial conductivity, higher than the spiked amount, was probably due to some salts initially present in the DNAPL (coming from the site's aquifer composition). This could be consistent with the TIC decrease (Figure 51), which is expected to come from the exhaustion of carbonates from the raw DNAPL.

Despite the two different flow rates and the high discrepancies of residual DNAPL in each column, leachates parameters were similar between the six columns, attesting (i) that the DNAPL is acting as an infinite source but undergoes a gradual depletion at the interfaces, and (ii) that as far as drainage of pollutants is concerned, the columns can be considered as replicates.

## 2.4.2. Breakthrough curve before oxidation

All six columns showed similar hydraulic behavior with a standard deviation of measured bromide concentrations ranging from 0.018 to 0.113 (average deviation  $0.036 \pm 0.022$ ), what supports a good repeatability as well.

The pore velocity calculated from the tracer's average retention time (ascending curve)  $v_{\text{pore}} = [1.7 - 2.0] \cdot 10^{-5}$  m/s is close to the aquifer's water velocity at the source zone ( $[7.3 - 11.5] \cdot 10^{-5}$  m/s, *Annexe I*).

The slightly longer tailing measured with decreasing concentration curve (1.5 to 2 PV) can be explained by back diffusion of bromide solutes from immobile water in the porous media (Geyer et al., 2007; Knorr et al., 2016). According to the double layers theory, which differentiates the free water phases from the bounded water layer (immobile water close to solid phase) in the porous media, the tracer had first impregnated both layers during ascendant curve and was then rapidly expelled with the free water layer, and slowly diffusing from the bounded layer (back diffusion).

## 2.4.3. Chemical oxidation of residual DNAPL

### 2.4.3.1. Permanganate injections: Evolution of leachates during Oxidation and FWF

#### Is there any degradation of organic compounds?

Permanganate is an oxidant known to be persistent in soils and groundwater, showing oxidative activity over several months (Huling and Pivetz, 2006; Ranc et al., 2017; Simonnot and Croze, 2012). Its reaction, especially on stable molecular structures, can be slow, therefore the loss of still active oxidant flowing out from the column without being consumed (by oxidative degradation on pollutants) was expected. However, even during the stop and flow (with stops of 3h, 14h and 69h) the **oxidant consumption was low**, which was not expected as batch oxidation had shown great activity of permanganate (> 80% on PAHs) after the first three hours (*Chapitre III*). But higher proportion of oxidant were used (1 SOD) and batches were agitated: the reaction had more favorable conditions with the batch conditions. Oxidation by permanganate seems dependent on the interfaces exchanges of pure organic phases.

When oxidant is present, **TOC** content decreased in water leachates. Lowest concentrations were obtained with continuous oxidant flushing at highest permanganate concentrations. Two hypothesis can explain this decrease.

- The **oxidant consumes the organic** carbon by total mineralization, at least the dissolved organics. Measures of TIC (data not shown) revealed accumulation of carbonates during the stop and flow, but no or < 0.5 mg/L TIC during the continuous flushing. Those carbonates were probably formed by entrapment of dissolved *in situ* generated CO<sub>2</sub>, inherited from PAC complete mineralization, that could be degassed from the leachates, or dissolve in water and be transformed into carbonates. These observations suggest that during stop and flow, oxidation of some PACs to complete mineralization was occurring, whereas during the continuous flushing, oxidation didn't have time to reach total mineralization.

- The decrease of TOC in the leachates could come from other alterations due to the presence of the oxidant. **Dissolution of pollutants is probably limited** by many factors. Other studies highlighted that formation of MnO<sub>2</sub> precipitates above DNAPL surfaces may cover the pollutants with particles, creating a barrier that limit dissolution, diffusion and mass transfer phenomena (Conrad et al., 2002; Petri et al., 2011a; Thomson et al., 2008). This could explain the decreasing TOC content with time. It is also known that increasing the ionic strength of a

solution tends to limit the dissolution of non-polar molecules (Schwarzenbach et al., 2005). It has been observed on PAHs, repelled from the solution with increasing salts content (Mahjoub and Jayr, 2000). The ionic strength of the leachates highly increased with permanganate solution concentrations. Dissolution of the DNAPL's component may have been impacted by high salt concentrations in water, limiting pollutants dissolution and participating to the low TOC measured.

pH measurements could also support this second hypothesis (limited dissolution of pollutants), as dissolved DNAPL in the leachates was measured to be slightly basic, the decrease in pH at the beginning of oxidation (being then buffered by oxidant at higher concentrations) and during the final water flushing could stand for less dissolved organic compounds in the water phase.

During stop and flow higher concentrations of TOC were obtained depending on stop time: explained by dissolution of pollutants from the DNAPL drops in water phase. Subsequent oxidation should then consume those new available organics (as permanganate was in large excess, *Supplemental info - Figure 63*), but it was not the case (at least over 1.5 PV (size of one sample)). One hypothesis could be that oxidant may have been consumed in some locations (pores) leading to complete mineralization, which enabled formation of CO<sub>2</sub> (increase in TIC). At a certain balance, a **competition occurs between dissolution and degradation**. When permanganate is in excess its reaction on pollutants is usually rapid, and rate limiting step can be attributed to dissolution rate, but when concentration of oxidant decreases, the degradation can become the limiting step (Kim and Gurol, 2005). This probably happened in pores, leading to dissolution of more organics (increase in TOC). Moreover, the permanganate present in the cones (dead volume) did not migrate to those locations and contributed to the high permanganate amounts in water leachates.



Figure 63 – Photography of the glass beads treated by permanganate 2,6 g/L (left), and after end of oxidation and final water flushing (middle and right)

The ‘rebound’ of the TOC content observed after ending oxidant injection (no flow stop between oxidation and water washing) could be related to the rapid decrease in ionic strength. Higher dissolution of organics is expected, but not that rapidly, and it would not explain the subsequent decrease observed after some flushed pore volumes. This increase in TOC could be attributed to **colloid remobilization**. During oxidation, MnO<sub>2</sub> precipitates are first generated as colloids (Crimi and Siegrist, 2004; Petri et al., 2011a) before building aggregates. With low ionic strength, charge repulsion of colloids is enhanced and their dispersion in the water phase is favored, leading to their remobilization from the porous media (Ryan and Elimelech, 1996; Ryan and Gschwend, 1994; VanNess et al., 2019). Accumulation of MnO<sub>2</sub> colloids in the pores of the glass beads packed columns during oxidation, due to high ionic strength, could lead to this huge removal when water solution was re-injected and the salt concentration rapidly

decreased in solution. This could be visible by TOC measurements thanks to adsorption of PACs on the colloids, as colloidal transport of polycyclic aromatic compounds is known to be an important mobility factor (Bandowe et al., 2018; Yang et al., 2017), especially for Higher MW compounds (Benhabib, 2005; Gauthier et al., 1987). Boulangé et al., (2019a) have measured a high decrease in coking-plant soil's leachates of Dissolved Organic Carbon, PAHs and polar PACs when ionic strength was multiplied by 10 (from 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  to 5600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), attributed to colloidal immobilization.

Similarly, the GC-MS analysis done on the EOM from collected particles during this final water flushing TOC remobilization showed that molecular composition at  $\text{PV}_{\text{FWF}} = 46$ , and especially the HMW PAH / LMW PAH proportion, was more similar to the pollutants remaining in the EOM from the glass beads after oxidation. This ratio was higher than the one of the samples measured at  $\text{PV}_{\text{FWF}} = 56$  (when suspected colloidal remobilization had decreased). These variations may be due to presence of adsorbed pollutants.

When the porous media seem emptied from mobile colloids, TOC started to increase again (last samples,  $\text{PV}_{\text{FWF}} = 74-83$ ). This is probably due, after consumption/depletion of oxidant, and departure of some colloids overlaid above the DNAPL's surfaces, to **dissolution of remaining DNAPL, which will raise back to a dissolution equilibrium**. At a different scale (pilot experiment), Thomson et al., (2008) observed remaining DNAPL pools after permanganate oxidation of creosote contaminated soil. At the end of oxidation, mass transfer of pollutants was first limited thanks to precipitated  $\text{MnO}_2$  particles, but after several months they measured a rebound of contaminants to pre-treatment values (or higher). Similar behaviour probably occurred in our experiments. The fluorescence signature of last water leachates ( $\text{V}_{\text{FWF}} = 83$  PV) was similar to "dissolved DNAPL" (Figure 57), suggesting that the DNAPL pool was still too massive, variations in composition were not high enough to be visible with this measure. Calculation of the SUVA index on the last sample gave 0.11 for Col-Mn-1 and 0.12 for Col-Mn-2, similar to the measurements at the end of hot water flushing before oxidation. Even the pH started to raise slowly, also attesting dissolution of DNAPL compounds. According to our measurements, no conclusion can be drawn concerning the change or not of dissolution equilibrium (as it was not reached when experiment ended).

### **Is there any evidence of O-PACs formation?**

As GC-MS analysis of dissolved organic matter was not possible (see § 2.2.5.1), and the presence of oxidant also induced extinction in fluorescence measures, only the first leachates and the ones collected during final water flushing were exploitable. With fluorescence spectroscopy, the new peak furtively measured at [ $\lambda_{\text{Ex}} = 220 - 240$  nm;  $\lambda_{\text{Em}} = 400 - 450$  nm] region after 4.5 PV permanganate injections, has similar location on the EEM than in the case of O-PAC standard solution (at [ $\lambda_{\text{Ex}} = 245 - 250$  nm;  $\lambda_{\text{Em}} = 410 - 460$  nm]) (Figure 64). Moreover, Cory et al. (2005) have studied the fluorescence spectra of model quinones, which are emitting in same EEM : [ $\lambda_{\text{Ex}} = < 240 - 260$  nm;  $\lambda_{\text{Em}} = 400 - 470$  nm] region (Cory and McKnight, 2005). This could support that, at least in the beginning of permanganate injections, dissolved aromatic pollutants are oxidized to form **some O-PACs found in water lixivates**.

Previous work (*Chapitre III*) has highlighted important production of O-PACs during permanganate oxidation of this coal-tar. These by-products were still quantified after 7 days of oxidation while PAHs were nearly completely degraded. O-PACs showed accumulation in the batch experiments, their accumulation in water phase during the column experiments could be hypothesized.

Fluorescence spectra at the end of oxidation, during final water flushing, did not show any other peak than the fluorescence fingerprint of the ‘‘dissolved DNAPL’’. But it could be a dilution problem, as less aromatics were dissolved in first PV<sub>FWF</sub>, and permanganate still coloured the solutions enough to require dilution.

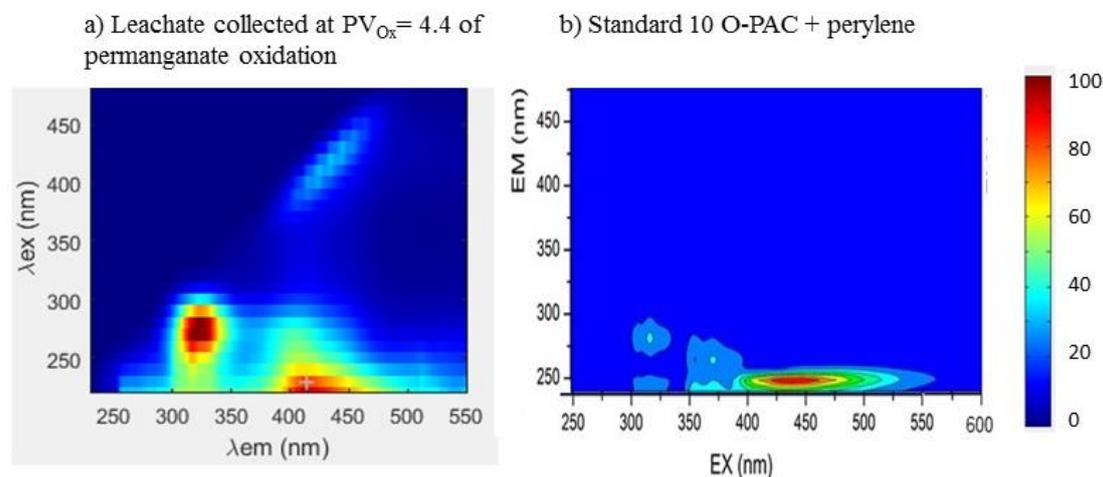


Figure 64 – EEM spectra obtained by fluorescence spectroscopy of a) the leachate collected at PV<sub>Ox</sub> = 4.4 PV during permanganate injections, and b) the O-PAC standard solution (10 ketones and perylene, see Chapitre II) measured in the laboratory of GeoRessources on an Aqualog – Horiba Scientific

Particles lixiviated from the columns during treatments were collected by filtration and extracted. The obtained EOM was analysed by GC-MS.

**On lixiviated particles, formed ketone O-PACs/PAHs ratio** was higher than the DNAPL left in the column after oxidation, with a **marked enrichment of 9H-fluorenone**, and to a lesser extend of a **high diversity of other O-PACs**: ketones, aldehydes, alcohols and anhydride (Annexe 6). This O-PAC enrichment, especially in 9H-Fluorenone (which was also the main by-product observed in batch experiments, *Chapitre III*) probably came from the oxidation of the dissolved aromatics, attesting an oxidative activity during permanganate injection. Compounds adsorbed on those particles showed six times lower HMW PAHs / LMW PAHs ratio than the remaining tar in the column after oxidation (Table 23,24), attesting that mostly LMW compounds did exit the porous media, and that all were not oxidized.

Preferential lixiviation of soluble O-PACs could explain the differences in EOM composition (48.3 % of total peak areas corresponds to O-PACs, without the furans), as compared to remaining DNAPL in the glass beads (0.2% O-PACs without the furans), the ratio could be even higher as this EOM concerns the adsorbed fraction of PACs extracted on the filter. Proportion of polar-PACs in the water phase (leachates) were measured between 51 – 69% by other studies (Boulangé et al., 2019a; Schlanges et al., 2008).

Concerning the aromatic compounds (identified by GC-MS) still present in the porous media, ratios were almost the same before and after oxidation (Tableau 23). The O-PACs measured in lixiviates did not seem to stay in the porous media or were not produced in quantities high enough to change the proportions. However, O-PACs were measured in high proportions even after 56 PV of eluted water (FWF). Without new oxidant injection, these O-PACs were probably released from the porous media, indicating that by-products may remain around the glass beads.

HMW PAHs / LMW PAHs were slightly lower after oxidation, which is possibly linked to the colloidal remobilization, as colloidal transport is known to be responsible for displacement of higher molecular weight compounds (Benhabib, 2005; Gauthier et al., 1987).

### How did the porous media evolve?

Breakthrough curves measured after final water flushing were similar to the one obtained before permanganate oxidation, with a standard deviation ranging from 0.002 to 0.107 (average deviation of  $0.032 \pm 0.032$ ), which is in the same range than the standard deviation of all replicates before oxidation. Even the slopes were similar, for instance the decreasing curves (exponential:  $2.60 e^{-1.09x}$  before oxidation against  $2.63 e^{-1.1x}$  after oxidation). These changes could therefore be considered neglectable. No advance in first Br<sup>-</sup> anions detected seems to indicate that precipitated MnO<sub>2</sub> did not reduce the total pore volume. A small difference can be seen in tailing of both increasing and decreasing curves: around 0.3 additional pore volumes were needed to reach the total concentration or to empty totally the porous media. Increasing this parameter is often related to increase in dispersivity (Dalla Costa, 2007). MnO<sub>2</sub> precipitates should not interact with bromide ions. However, Appelo and Postma, (1999) have observed that MnO<sub>2</sub> may act as clay structures and swell or shrink in presence of certain cations, as for instance Mg<sup>2+</sup>, and that this swelling induces an increase in dispersivity. The conductivity-spiking solution used in our experiments contains MgSO<sub>4</sub>, which could participate to a similar behavior with *in situ* formed MnO<sub>2</sub> after permanganate oxidation.

But globally, permanganate injections induced very little change in the hydraulic conductivity of the porous media.

*Loss of Extractable Organic Matter (EOM) observed after dismantling the columns are biased by the volatility of the pollutants. Efficiency of oxidation, which was not the purpose of this study, is therefore almost impossible to determine, as it should be compared to the controls and their DNAPL spiking led to less impacted columns than the ones treated by permanganate.*

#### 2.4.3.2. Ferrates injections: Evolution of leachates

##### Is there any organic degradation?

**Organic displacement was observed during ferrates injections**, in form of remobilized DNAPL drops (thanks to the O<sub>2</sub> gas bubbles passing through the column) and as adsorbed phase with particles.

Total Organic Carbon measurements were disturbed by the presence of oxidant at high concentrations, the high TOC concentrations are therefore not representative, but the global shape of the curve (Figure 55b) can be discussed. The repeated injections of high oxidant concentrations should give globally similar high amount of TOC in lixivates, but a decrease to a plateau was observed between first concentrated ferrate pulses and the following ones. Repeated injections led to pore clogging and subsequent leachates might have been less successful in displacing the pollutants, hence the observed decrease.

At low ferrate concentrations (0.5 g/L or 1 g/L), the TOC rapidly decreased to an average between 3-4 mg/L, which is barely higher than permanganate during oxidation, and lower than the dissolution equilibrium obtained after HWF. This decrease in TOC concentrations could be explained by two hypothesis:

(i) degradation of TOC. Contrary to permanganate, ferrates react very rapidly, and no remaining oxidant was ever measured in leachates. The oxidant may have degraded the dissolved organics in the leachates, explaining the decrease in TOC.

(ii) adsorption of TOC on ferric precipitates. As huge amounts of ferric precipitates are formed in the porous media, they may cover DNAPL surfaces, clog pores (which also limit circulation of water), and adsorb part of the pollutants, limiting probably the dissolution and lixiviation of organic compounds.

The DOC concentrations measured in some lixiviates (filtrated at 0.45  $\mu\text{m}$ ) during oxidation tend to confirm that **the water phase did not contain high amounts of dissolved organics**, DOC < 0.4 mg/L when TOC alternated between 50 – 160 mg/L. The final water flushing did not last long enough to measure the system's equilibrium, but TOC was progressively reduced below 5 mg/L after 20 PV without any visible rebound of TOC, which may have been masked by release of a lot of ferric particles. Ferric oxides are used in water treatment to adsorb organic compounds. Studies reviewed by Jiang and Lloyd, (2002) showed better efficiency of ferrates to coagulation and flocculation than other usual coagulation agents. Same is to be expected with PACs, the presence of these precipitates may separate residual organic compounds from the water phase in leachates (as observed on DOC), and their presence in the porous media as particle-coatings could reduce the mobility and solubilization of the aromatics by adsorption.

All collected filters showed black dots standing for pure DNAPL phase. Presence of these DNAPL drops will have an impact on PAH proportions from the **GC-MS analysis** and should smooth the signal towards similarity with the DNAPL signature after hot water flushing. Leachate collected at the beginning of ferrate injection at 50 g/L ( $P_{V_{Ox}} = 7.3$  PV) was filtrated, extracted and analysed. Result showed an increase in HMW PAHs/LMW PAHs ratio in comparison with the signature of the column after hot water flushing and after ferrate oxidation. In contrary to permanganate, pollutants are massively pushed from the column thanks to gas ( $O_2$ ) release and ferric particles. Adsorbed DNAPL on ferric flocs probably enhanced the proportion of higher aromatic structures and increased the ratio.

### **Was there any by-products formation?**

The formed O-PACs/PAHs ratio was higher on particles collected on the filters than the ratio in the column after hot water flushing, and especially the 9H-fluorenone showed an important increase. During previous experiments (*Chapitre III*), ferrate oxidation of the same DNAPL spiked on sand showed high formation of O-PACs, especially 9H-Fluorenone. Its presence in higher concentrations on the particles in leachates, despite the presence of pure phase that alter the signal, is probably an evidence of achieved oxidation. **The diversity of O-PACs formed during oxidation was not as important as the ones observed for Col-Mn leachates.** Three hypothesis could explain this difference: (i) the ferrates are producing less by-products, maybe due to differences in chemical reactivity (pathways, selectivity...), or (ii) the ferrates are producing less by-products because of rapid deactivation of the oxidant, leading to lower oxidative activity, and (iii) the quantity of by-products might be similar to the ones of permanganate, but the presence of pure DNAPL phase expelled with the particles overtake the signal, leading to impossibility to measure the new PACs.

This is also visible in fluorescence spectra measured on lixiviates between each high concentrated injection: no appearance of the peak attributed to O-PAC could be detected but **two new peak regions at higher excitation wavelengths were measured** (Figure 58). The intensity of those peaks tended to decrease in comparison to the "naphtalene-peaks" with the increase in pore volumes of low concentrated ferrate injected. Comparison with other EEM spectra of pure compounds (Supplemental info - *Figure 65*) show a similarity with the fluoranthene's signature, but at lower emission wavelength (started at 400 nm, instead of 450 nm for fluoranthene).

Higher condensed aromatic structures tends to emit at higher wavelengths (Ferretto et al., 2014; Hanser et al., 2015). This could support the higher HMW PAHs / LMW PAHs ratio measured previously. Hanser et al., (2014b) observed the evolution of weathered coal-tar fluorescence fingerprints by  $O_2$  oxidation on silica sand and measured the formation of two new peaks at [ $\lambda_{Ex}$ : 250-270 nm,  $\lambda_{Em}$ : 340-400 nm] and at [ $\lambda_{Ex}$ : 320-350 nm,  $\lambda_{Em}$ : 360-400 nm]

regions, which they have attributed to higher condensed aromatic structures. These authors also measured an increase in O-PACs after oxidation, and particularly in 9H-fluorenone, but the EEM spectra they measured did not show either the peak at [ $\lambda_{Ex}$ : 220 – 240 nm;  $\lambda_{Em}$ : 400 – 450 nm] region (O-PACs signature measured with the standard). The EEM spectra obtained for the ferrate oxidation were probably mostly impacted by the higher MW compounds extracted with the ferric sludge.

Decrease in these two new peak signal with repeated pulse can be linked to the clogging of the porous media and decrease in dissolved compounds and mobilized polluted particles.

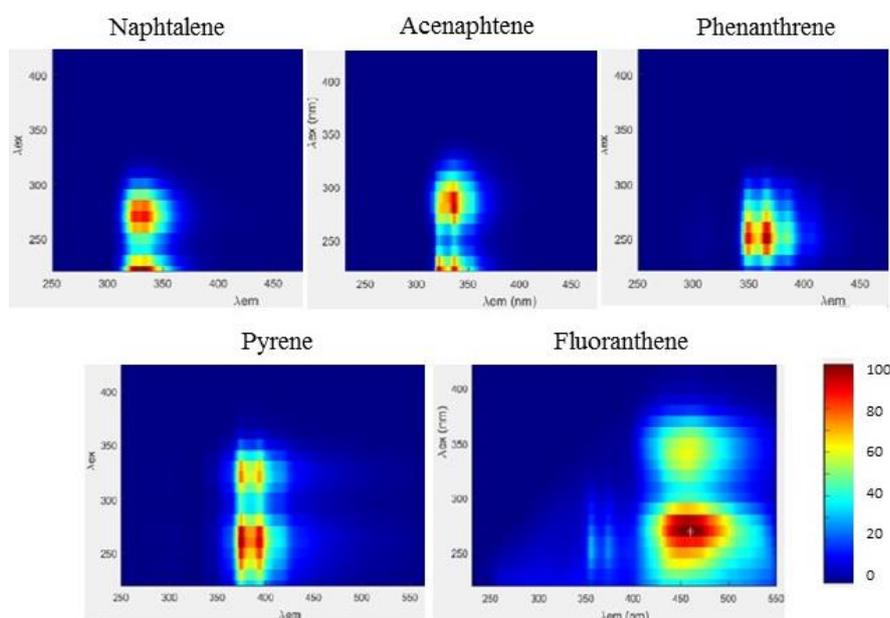


Figure 65 - Excitation Emission Matrices contour plots of single PAH in water, measured by CETRAHE

Extraction of the remaining organic phase in the column and analysis by GC-MS showed quite similar ratios in comparison to control columns (after hot water flushing). HMW PAHs / LMW PAHs was slightly higher after oxidation, which could stand for better remobilization of LMW PAHs (as pure DNAPL drops and dissolved/adsorbed phase).

A small increase in formed O-PACs, mainly thanks to 9H-fluorenone, seems to corroborate that oxidation occurred in the porous media. This increase was even higher than after permanganate treatment, which could come from the clogging with ferric particles and raise of exchange surfaces which could keep the by-products trapped inside the porous media over a longer “time” or “eluted pore volume”-period.

### How did the porous media evolve?

In contrary to permanganate oxidation, ferrates left a lot of precipitates inside the pores (Supplemental info: Figure 66). The breakthrough curve obtained for Col-Fe-1 showed a great difference in comparison to the one before oxidation, and to the ones obtained with the permanganate treated columns (standard deviation ranged from 0.011 to 0.367). Bromide ions were detected instantly, 0.25 PV after beginning of the injection, much sooner than the 1.4 PV needed before oxidation. This confirms that most of the pores were filled with iron particles, drastically reducing the porosity of the column.



Figure 66 - Photographies des corps de colonne (billes de verre) au cours (gauche) et après (milieu et droite) traitement par les ferrates

More than 6.6 PV were necessary to completely reach the injected concentration of bromide ions, and probably even more for the decreasing curve, for which the slope (exponential) was significantly lower than before oxidation ( $0.90 e^{-0.51x}$  instead of  $2.60 e^{-1.09x}$ ). Appelo and Postma, (1999) have measured the evolution of breakthrough curves obtained on a  $MnO_2$  coated sand with Fe-oxides species. They observed that presence of  $Fe(OH)_3$  induced 10 times higher dispersion of the bromide tracer, and explained the curve's shape with sorption phenomena between the tracer and this iron oxides. It is probably exactly what was measured in the column Col-Fe-1, as ferrate oxidation ends with formation of  $Fe(OH)_3$  precipitates. Even though the porous volume was certainly highly diminished, presence of the iron oxides helped retention of the tracer by sorption phenomena. Because of this sorption of the bromide, the breakthrough curve could not be used to calculate the pore volume after oxidation.

Ferrate injections resulted in higher decrease of pollutants in the column compared to permanganate oxidation by physical expulsion in parallel to oxidative activity, thereby simply shifting the problem to the water phase.

## 2.5. Conclusion

Permanganate, a commonly used oxidant for soil remediation, and ferrates an oxidant that has recently proven high efficiencies in water treatments (laboratory), were selected to perform the degradation of a coal-tar DNAPL spread on glass beads in columns flow through experiments. Both oxidants have shown, from previous work, similar ability to degrade PACs with formation of O-PACs as by-products, potentially more dangerous than the PAHs and more mobile in aquifers, as well as metal oxides precipitates which could reduce the porosity (*Chapitre III*). The aim of this study was to understand the behaviour of each oxidant and measure their impact on hydraulic flow and water lixiviates quality.

DNAPL drainage and water re-imbibition were used to spike the glass beads, resulting in drops and pools of pure organic phase, and pores apparently empty from pollutants. The residual saturation of the porous media was calculated at  $8.38 \pm 1.76 \%_{vol}$  from saturation curves.

During **hot water flushing**, analyses of leachates attested the rapid dissolution of higher condensed aromatic compounds with increase in temperature and flow rate, and a globally slower increase in SUVA due to gradual depletion of easily soluble compounds from the

DNAPL-water interfaces and slower release of LMW compounds. Fluorescence fingerprint of leachates were constant over HWF and very similar to naphthalene's EEM. GC-MS analysis of extracted control columns revealed an enrichment of HMW PAHs compared to raw DNAPL. Soluble compounds (LMW PAHs and polar oxygenated PACs) were preferentially removed during those two steps: spiking and subsequent hot water flushing.

Even though residual DNAPL mass was quite different from a column to another, the hydraulic parameters and leachate's quality showed good repeatability between all replicates.

All evidence suggest that **permanganate oxidation** was limited by interface-controlled dissolution and diffusion of pollutants. Not enough contact time between the oxidant and the DNAPL was given to enhance oxidation, with limited permanganate consumption and pollutant mineralization even after stop and flow time of 69 h. The presence of the oxidant probably changed the accessibility to the organics by limiting the dissolution of PACs due to precipitation of MnO<sub>2</sub> particles covering the interfaces and reducing exchanges, and maybe also by raising the ionic strength in solution, limiting the dissolution of non-polar aromatic structures.

GC-MS analysis measured on filtrated particles during oxidation showed an increase in formed O-PACs/PAHs ratio, especially high for 9H-fluorenone (main by-product measured in previous study (*Chapitre III*)), with appearance of other O-PACs (aldehydes, alcohols and anhydrides). O-PACs were also detected to a lesser extend in the remaining organic compounds on glass beads

During **final water flushing**, the rapid decrease in ionic strength helped the remobilization of MnO<sub>2</sub> colloids with adsorbed pollutants, showing a rebound peak of TOC in the water leachates. When all oxidant was flushed out from the column, a new dissolution equilibrium with water seemed to start (raise of UV, SUVA and TOC). EEM spectra turned back to the same fingerprint than the one observed before oxidation.

Breakthrough curves were almost the same as before oxidation, with a small increase in diffusion, probably due to MnO<sub>2</sub> precipitates still present in the porous media, but permanganate treatment had almost no impact on hydraulic conductivity in these experiments.

**Ferrates oxidation** released O<sub>2</sub> gas bubbles in the porous media and formed many ferric precipitates which induced physical extraction of pure DNAPL phase.

DOC was much lower (< 0.5 mg/L) than TOC, suggesting that organics were adsorbed on the ferric precipitates. These particles enabled to remove higher molecular weight compounds from the porous media. Fluorescence spectra showed appearance of two peaks at higher emission wavelengths, similar to higher condensed aromatic compounds, and GC-MS analysis of filtrated particles confirmed higher HMW PAHs/LMW PAHs ratio. Only low concentrated ferrate injections were less impacted, suggesting an immobilization of pollutants by adsorption due to precipitates. Few enrichments in O-PACs and especially 9H-Fluorenone, but also appearance of [1,1'-Biphenyl]-4-carboxaldehyde were measured, visible despite the huge influence of pure DNAPL phase extracted with particles.

Presence of these ferric particles clogged partly the porous media. One of the two columns broke due to pressure, and on the other one, breakthrough curve showed a highly reduced porous volume, and the increase of the tracer's dispersity, as all precipitated ferric particles enhanced sorption phenomena. The three actions (extraction, oxidation and adsorption) could be of great use, if the particles did not clog the pores. Most probably, the injection of high concentrated oxidant would not be possible in soils.

All these phenomena should be taken into account when dealing with *in situ* treatments. The results suggest that release of O-PACs could be possible during oxidation in an aquifer, as the chosen flow velocity was close to the one observed on site. According to the observations, these

oxidants should probably be applied by sequential additions at low to medium concentrations spaced by water flushing with pump-and-treat phases to limit the spreading of by-products (O-PACs and particles with sorbed pollutants). Higher reaction time would be needed between permanganate injections to let the oxidant react completely.

Another experiment with injection of only low concentrated ferrate would be interesting to see how rapidly the ferric particles are deposited and change porosity and pollutants transfers. These experiments are planned to be done on the site's soil to see the impact of the natural matrix and measure the potential clogging of pores.

### **Acknowledgement**

This work was supported by the French Environmental Agency (ADEME) and the French National Association for Research and Technology (ANRT). The funding sources had no other involvement in this study. We thank ARCELORMITTAL FRANCE for the assistance provided in the BIOXYVAL project, particularly for the provision of a site that allowed proper execution of the project's work. We also thank the GISFI (French Scientific Interest Group – Industrial Wasteland) for materials and Mr G. Bessaque from GeoRessources, and Mr V. Sauterau (working with the BRGM) for their help in designing/constructing useful equipments. Petra Skacelova from NanoIron and Benjamin Douche from BRGM are thanked for their essential help during the experimentations.

### **References**

*Par souci de clarté, les références ont été rassemblées dans la partie Références Bibliographiques à la fin de ce manuscrit.*

### 3. Colonnes de la terre de cokerie

#### 3.1. Protocole mis en œuvre

Mis à part le changement de matrice (terre issue du site de cokerie – S-COK), le protocole utilisé pour les expériences en colonne est très semblable à celui utilisé pour les billes de verre. L'expérience est constituée de six étapes : le dopage par Drainage-Imbibition suivi des 5 séquences d'injections (eau chaude, courbe de percée, oxydation, injection d'eau à température ambiante et courbe de percée de fin d'expérience). Seules les doses en oxydant et les durées de chaque séquence ont pu être modifiées par rapport au protocole sur billes de verre. Les acronymes définis dans la partie précédente (article) sont conservés pour plus de clarté.

##### 3.1.1. Préparation et compactage de la terre dans la colonne

La terre du site a été préalablement extraite au solvant et séchée puis tamisée à 2 mm selon le protocole détaillé dans le Chapitre II. Cette terre contient quelques résidus de coke, charbon et autres particules organiques solides d'origine anthropique (cf. Chapitre II, §5.2). Le compactage de la terre dans la colonne s'inspire du protocole normé XP CEN ISO/TS 21268-3 du 12/2009. La terre est versée dans la colonne pour constituer une épaisseur de 0,5-1 cm, la surface est ensuite égalisée à l'aide d'une spatule avant de laisser tomber un poids de 125 g d'une hauteur de 20 cm, trois fois, pour compacter cette couche de terre. L'opération est répétée jusqu'à atteindre le haut de la colonne.

##### 3.1.2. Séquence 1 : Drainage -Imbibition des colonnes de terre, dépôt du DNAPL

La séquence d'imbibition drainage des colonnes de terre a été réalisée de façon identique à celle appliquée lors des essais sur billes de verre (Chapitre IV, § 2.2.4 - Figure 46).

Quelques observations peuvent être précisées :

- Lors de l'*Imbibition en eau* : la colonne est tout d'abord imbibée d'une solution d'eau, les eaux sortantes dans la burette d'eau (WB) sont chargées en particules fines, colloïdes et/ou matière organique dissoute (coloration brune-jaune, Figure 67-a,c).
- Au cours du *Drainage du DNAPL* une part de l'eau présente dans le DNAPL brut s'est séparée de la phase organique par démixtion et a formé une lentille d'eau en haut de la burette WB, limitant les pertes de masses par évaporation des composés de faible poids moléculaire. Cette démixtion avait également été observée lors des essais sur billes de verre. Un temps de stabilisation un peu plus long ( $\geq 2h$ ) est laissé entre chaque déplacement.

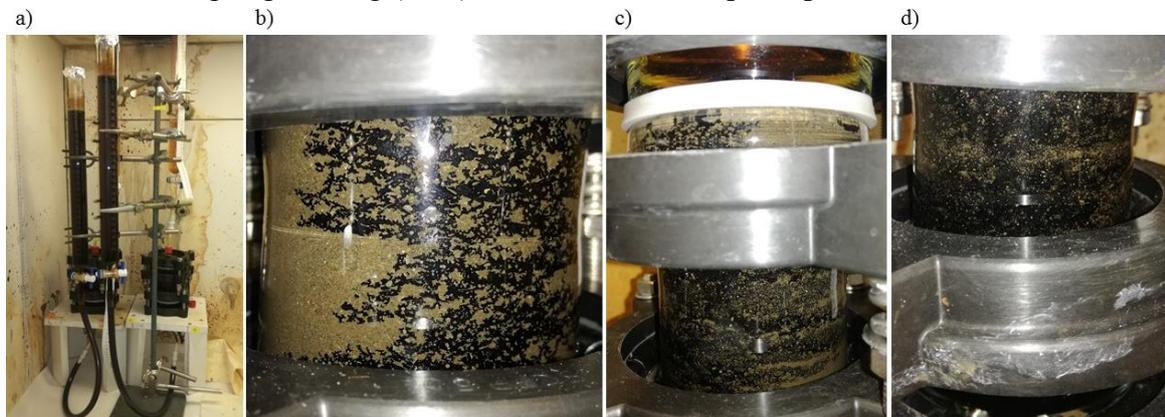


Figure 67 - Photos de l'étape de Drainage-Imbibition de la terre S-COK, a) montage de deux répliques de colonnes avec les burettes de DNAPL et burettes d'eau pour la séquence 1, b) drainage en DNAPL, montée du goudron par des chemins préférentiels, c) répartition hétérogène de la pollution, d) fin de l'imbibition drainage pour une colonne.

### 3.1.3. Séquence 2 : Injection d'eau chaude (HWF)

Des bouteilles de 2.9 L de WS sont préparées et chauffées à 70°C à l'aide d'un bain thermostaté (identique à celui utilisé pour les expériences sur billes de verre), puis l'eau chaude est injectée dans la colonne selon un débit de 100 mL/h, flux ascendant, et collecté en sortie dans des flacons de 100 mL (ou 500 mL plus ponctuellement). La colonne est protégée par des couches isolantes pour limiter la dissipation de chaleur.

Deux phases d'injections rapides pour améliorer la montée en température et tenter de remobiliser du goudron sont également effectuées, selon le même protocole que pour les billes de verre (1 446 mL/h pour les Col-S-COK-Ctrl-1 et 2, Col-S-COK-Mn-1 et 2, et un débit moindre de 494 mL/h pour les Col-S-COK-Fe-1 et 2). Un total de 47,3 Vp (Volume poral = Vp) d'eau chaude est injecté.

Pendant ces injections, du DNAPL en phase pure est remobilisé et sort de la colonne.

### 3.1.4. Séquence 3 : Traçage, courbes de percée après injection d'eau chaude (BC1)

Une solution de KBr à une concentration de 20 mg/L est préparée à partir de la solution WS puis injectée à température ambiante à 100 mL/h en flux ascendant, 12,5 Vp sont injectés. Puis la solution WS est injectée à nouveau dans les mêmes conditions afin de réaliser la courbe descendante : 5,6 Vp sont injectés L'échantillonnage s'effectue dans des flacons de 20 mL pour obtenir une meilleure précision de l'évolution des ions Br<sup>-</sup>.

A la fin de cette séquence, quelques gouttes de DNAPL sont visibles dans les cônes hauts des colonnes, retenues en surface du fritté du cône haut. Elles sont partiellement extraites à la pipette en verre pour diminuer la masse de DNAPL restante (les masses extraites sont pesées). Le bilan de masse est ensuite effectué avec ces retraits pour calculer la DSO.

A ce stade, six colonnes ont suivi le même protocole. Deux sont stoppées, les Col-S-COK-Ctrl, pour servir de témoins avant oxydation (réplicas). Les quatre autres sont séparées en deux groupes : les deux Col-S-COK-Mn subissant une oxydation par le permanganate, et les deux colonnes Col-S-COK-Fe traitées par les ferrates.

### 3.1.5. Séquence 4 : Oxydation du DNAPL résiduel (Ox)

Le protocole d'oxydation utilisé est très similaire à celui appliqué lors des expériences sur billes de verre, 0,35 DSO de chaque oxydant sont appliquées au total, en conservant une alternance des concentrations et des injections séquencées réalisées à température ambiante.

Pour identifier le nombre de volume poral injecté, trois appellations sont employées (de façon similaire aux expériences précédentes) : (i) le terme Vp se réfère uniquement à un volume (lorsqu'il n'est pas nécessaire de préciser la localisation exacte dans le protocole), (ii) le V<sub>TOT</sub> donne une indication de l'emplacement sur l'ensemble du protocole, prenant son origine dès les premières injections d'eau chaude, et (iii) le V<sub>NOM DE L'ETAPE</sub> prend son origine au début de la séquence en cours, par exemple le V<sub>Ox</sub> concerne le temps d'oxydation et prends son origine dès la première injection d'un oxydant.

#### - Injection de permanganate

Une solution de permanganate à une concentration de 2,6 g/L est injectée en continu sur un volume total de 78,1 Vp, avec deux arrêts (l'un de 14 h à V<sub>Ox</sub> = 56,7 Vp et l'autre de 69 h à V<sub>Ox</sub> = 60,2 Vp) avant d'entamer une séquence de *stop and flow* comportant de nombreux arrêts successifs de 3 h, 14 h ou 69 h espacés par l'injection de 2-3 Vp d'oxydant pour assurer un bon renouvellement dans le milieu poreux (Figure 68). Les deux arrêts précédents ne font pas partie de cette étape de *stop and flow*, étant donné que l'écoulement continu sur plusieurs Vp a été

## Protocole pour les injections de permanganate

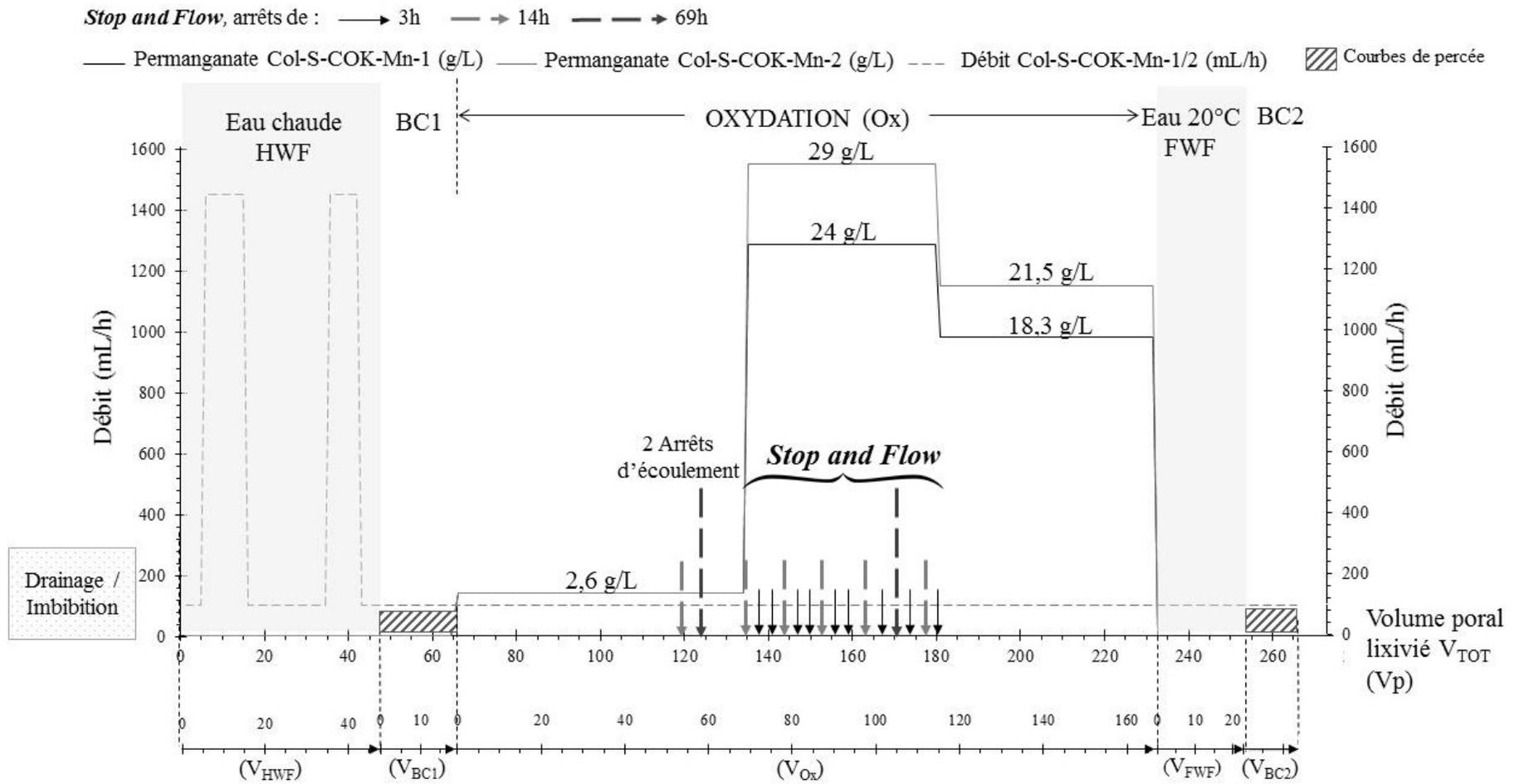


Figure 68 - Protocole des injections en fonction du volume poral ( $V_p$ ), représentation des six séquences pour le traitement par le permanganate

## Protocole pour les injections de ferrates

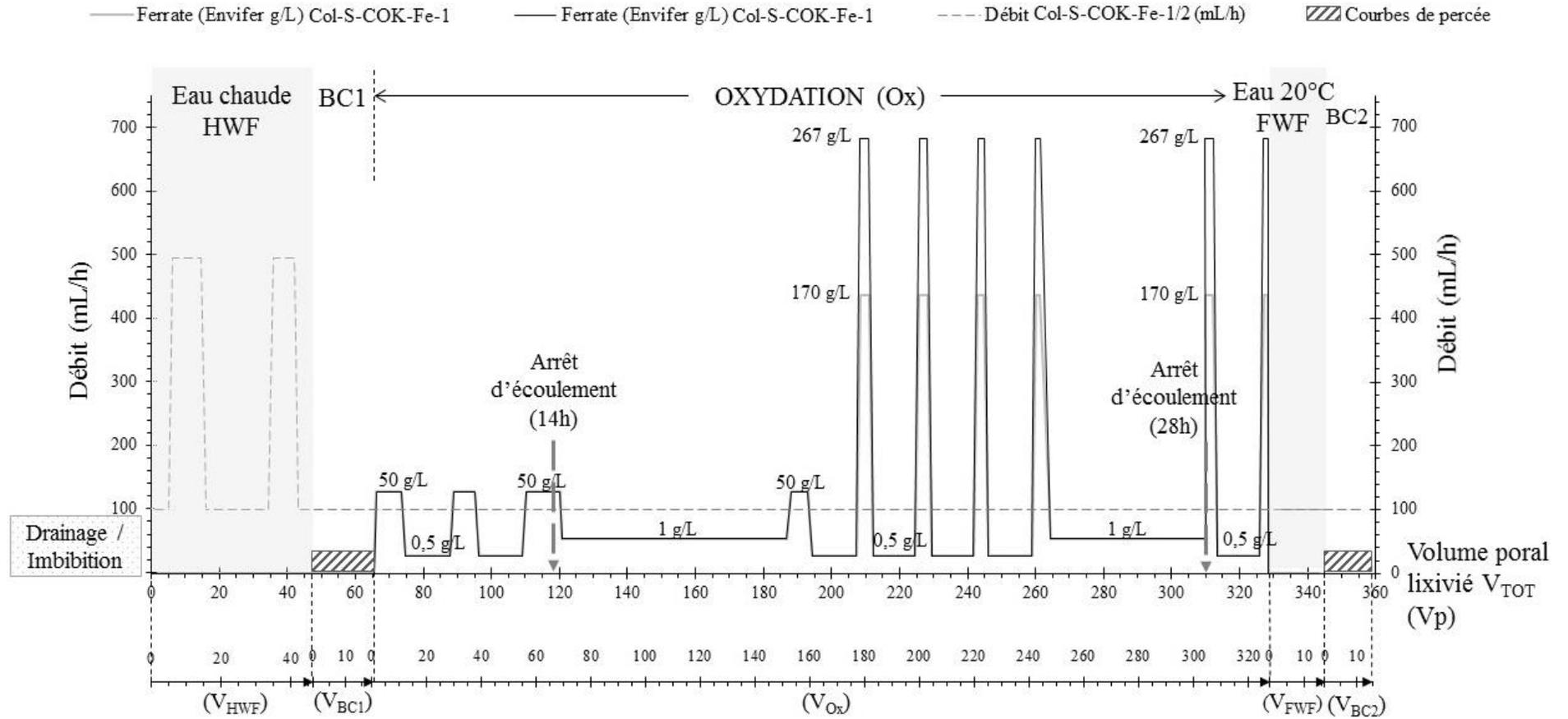


Figure 69 - Protocole des injections en fonction du volume poral ( $V_p$ ), représentation des six séquences pour le traitement par les ferrates

repris après le temps de pause. Pour l'expérience sur la terre S-COK, le choix a été de reporter les étapes de *stop and flow* à des concentrations plus élevées en permanganate par rapport au protocole sur billes de verre, car la présence de la terre induit la consommation d'une grande partie de l'oxydant. La concentration en oxydant est alors de 24 g/L pour Col-S-COK-Mn-1 et 29 g/L pour Col-S-COK-Mn-2. Après injection de 47,3 Vp d'oxydant concentré, l'écoulement continu est repris jusqu'à un total de  $V_{Ox} = 166,5$  Vp à une concentration en permanganate de 18,3 g/L pour Col-S-COK-Mn-1 et 21,5 g/L pour Col-S-COK-Mn-2 (Figure 68).

- *Injection des ferrates*

Pour débiter l'oxydation par les ferrates, l'injection de la solution oxydante a été réalisée de façon séquentielle en alternant des injections à des concentrations de 50 g/L et de 0,5 g/L en ferrates (poudre Envifer). Ensuite, une solution de concentration 1 g/L a été injectée pendant 69h, avant de reprendre un dernier pulse à 50 g/L, puis des concentrations plus élevées de ferrates ont été injectées en séquences à hauteur de 170 g/L pour la Col-S-COK-Fe-1 et 267 g/L pour la Col-S-COK-Fe-2, alternées avec du 0,5 g/L. Au total, 262,0 Vp d'oxydant ont été injectés dans chaque colonne, dont 32,1 Vp à concentration moyenne (50 g/L), 19,7 Vp à concentration élevée (170 ou 267 g/L) et 210,2 Vp à basse concentration (0,5 ou 1 g/L).

Deux arrêts de l'écoulement ont été effectués pendant l'oxydation : l'un de 14h à  $V_{Ox} = 50,2$  Vp, et l'autre de 24h à  $V_{Ox} = 244,1$  Vp (Figure 69).

*Pour rappel, la concentration indiquée des ferrates (g/L) correspond au dosage de la poudre brut et non à la teneur en oxydant : 50 g/L de ferrates = 50 g/L Envifer = 12,5 g/L de  $Fe^{VI}$ .*

### **3.1.1. Séquence 5 : Injection d'eau de fin d'expérience (FWF)**

La solution WS est de nouveau injectée à la suite des oxydations. Ces injections sont également menées à température ambiante et à un débit de 100 mL/h. Seule la colonne Col-S-COK-Fe-2 montre un débit réduit dû au colmatage (débit effectif mesuré à 65 mL/h). Au total, 22,2 Vp d'eau WS sont injectés dans les Col-S-COK-Mn-1 et 2, et seulement 17,0 Vp sont injectés dans les Col-S-COK-Fe-1 et 2.

### **3.1.2. Séquence 6 : Traçage de l'écoulement, courbes de percées après oxydation (BC2)**

L'injection de la solution de KBr à une concentration de 20 mg/L est effectuée à la suite du lavage à l'eau. Pour la Col-S-COK-Fe-2, le débit est progressivement augmenté sur les premiers échantillons (2 Vp) pour atteindre un débit de 82 mL/h, et le temps de collecte est prolongé pour récupérer 20 mL par échantillon. Les autres colonnes suivent le même protocole que celui appliqué aux billes de verre, soit un arrêt de la courbe descendante après 4,1 Vp.

*Un problème technique est survenu lors des injections dans la colonne Col-S-COK-Mn-1 ne permettant pas d'interpréter les résultats.*

### **3.1.3. Fin de l'expérience, démontage, extraction, analyses**

Le démontage des colonnes et l'extraction du DNAPL résiduel de la terre et les pièces de verreries (Chapitre II) a suivi le même protocole que celui appliqué pour les expériences sur billes de verre.

Les analyses effectuées sur les lixiviats collectés et les extraits issus de la terre ont été réalisées de façon similaire à celles des colonnes de billes de verre. La grande quantité d'échantillons collectés n'a pas fait l'objet d'analyses systématiques.

## 3.2. Résultats

### 3.2.1. Drainage-Imbibition des colonnes de terre

Les colonnes de terre présentent une structure similaire avec une masse de terre moyenne de  $306,6 \pm 2,9$  g et une porosité de  $0,46 \pm 0,01$  % soit un volume poral de  $83,2 \pm 1,8$  mL (Tableau 25). La première montée en eau (première imbibition) pour remplir la colonne (solution WS) montre que les eaux sortantes des colonnes sont colorées (jaune-brun, translucides).

Suite au drainage en DNAPL, la courbe de saturation résiduelle (fonction de la pression capillaire) indique une teneur résiduelle en eau de  $78,3 \pm 3,2$  %<sub>vol</sub>, alors que celle obtenue sur billes de verre était de  $29,1 \pm 1,8$  %<sub>vol</sub>.

Table 25 - Masse de terre (g), volume poral et porosité pour chaque réplique de colonnes, avec la saturation résiduelle en eau mesurée dans chaque colonne en fin de drainage, la masse de DNAPL calculé correspondant, comparé à la masse de DNAPL restant dans le montage (pesée)

Terre	Col-S-COK Ctrl-1	Col-S-COK Ctrl-2	Col-S-COK Fe-1	Col-S-COK Fe-2	Col-S-COK Mn-1	Col-S-COK Mn-2	Moyenne
Masse de terre S-COK (g)	304,0	310,1	308,9	301,8	308,5	306,3	306,6
Volume poral (V <sub>p</sub> ) (mL)	83,2	85,0	83,2	83,2	79,6	85,0	83,2
Porosité (%)	0,46	0,47	0,46	0,46	0,44	0,47	0,46
<b>Saturation résiduelle en eau après drainage (%vol) dans le milieu poreux</b>	73,2	80,2	74,7	80,3	82,2	79,0	78,3
Volume DNAPL dans le milieu poreux après drainage (mL)	22,3	16,8	21,1	16,4	14,2	17,9	18,1
masse DNAPL (d=1,09) dans le milieu poreux après drainage (g)	24,5	18,4	22,8	17,8	16,7	18,4	19,8
<b>Masse de DNAPL pesée restant dans le montage (g)</b>	<b>38,2</b>	<b>37,8</b>	<b>20,2</b>	<b>28,0</b>	<b>31,3</b>	<b>36,3</b>	<b>32,0</b>

La ré-imbibition en eau, en revanche, n'a pas pu être tracée pour les colonnes de terre. En effet, après stabilisation des niveaux (14 h), la reprise de l'écoulement du DNAPL en sens inverse a nécessité un différentiel de pression d'entrée de seuil (début du reflux) bien plus important que sur billes de verre :  $67 \pm 25$  Pa, avec un déplacement du front de 10 mm obtenu après un abaissement de  $156 \pm 32$  Pa.

La difficulté de mettre le DNAPL en mouvement et le temps de stabilisation (probablement log de plusieurs heures, contrairement aux 2 h appliquées au cours de l'expérience) ont conduit, pour chaque réplique, à une traversée du fritté du cône haut et une vidange rapide de l'intégralité de la colonne n'ayant pu être observée (au cours de la nuit). De fait, aucune mesure du front de DNAPL dans le milieu poreux, permettant de réaliser la mesure de la saturation résiduelle en DNAPL, n'a été possible (Figure 70).

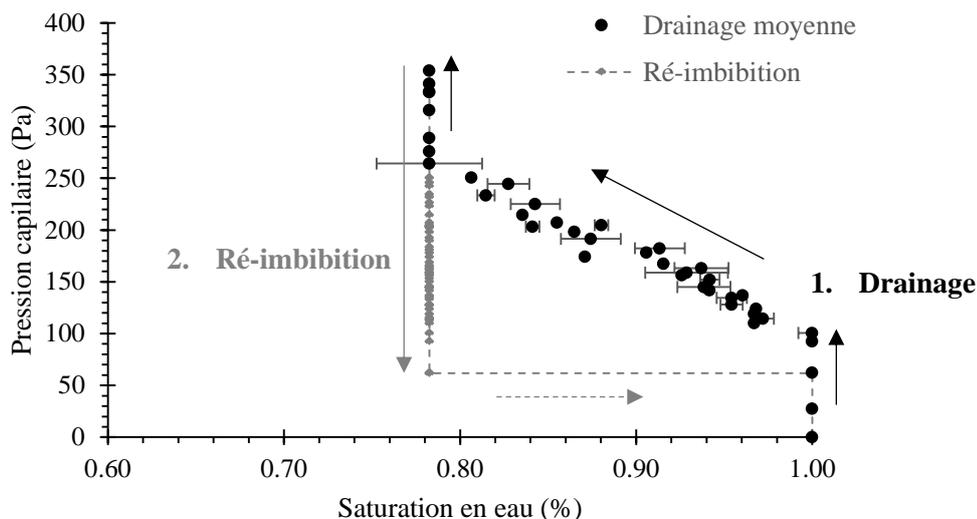


Figure 70 - Courbes de Drainage - Imbibition moyennes obtenues pour six répliques sur la terre S-COK, les courbes de ré-imbibition n'ont pu être mesurées

La calibration de cette courbe de drainage avec le modèle de Van Genuchten-Mualem indique une faible déviation (somme des moindres carrés < 0,007) attestant une bonne corrélation de ce modèle avec les résultats expérimentaux sur la terre (Figure 71).

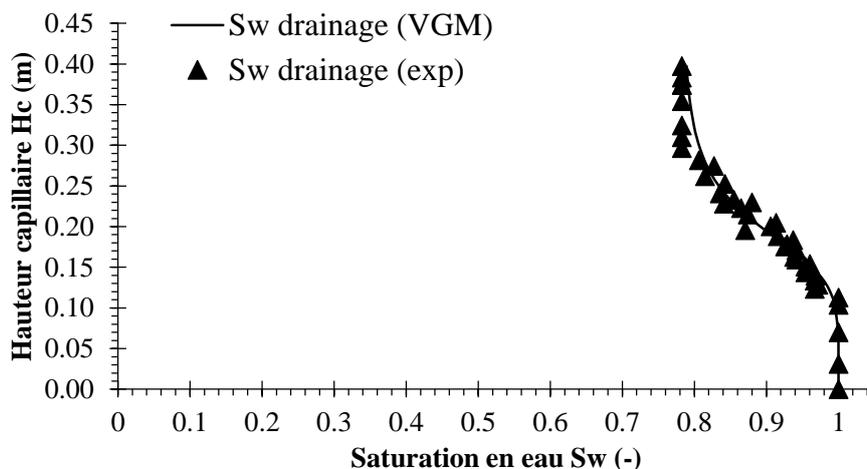


Figure 71 - Courbe de drainage (moyenne) calibrée par le modèle de van Genuchten-Mualem pour les résultats du drainage sur la terre S-COK

Les paramètres calculés indiquent une  $S_{rw}$  de 78,3%, pour un  $\alpha = 5,2 \text{ m}^{-1}$  et  $n = 5,8$ . Les paramètres  $\alpha$  et  $n$  ne sont pas très éloignés de ceux obtenus avec le lit de billes de verre, les paramètres témoignant d'une hétérogénéité plus importante dans la terre, et d'une saturation en eau bien plus grande.

Comme pour les essais sur billes de verre, les teneurs en DNAPL résiduel sont considérées suffisamment élevées par rapport au volume poral pour agir sur les eaux lixiviées de façon identique quelle que soit la concentration (saturation), les colonnes sont donc considérées comme des répliques.

### 3.2.2. Séquences 2 et 3 : Injection d'eau chaude (HWF)

La mesure de la température dans les eaux de sortie des colonnes a montré que lors des injections à fort débit, la température est effectivement augmentée en sortie de 20 °C jusqu'à 30 °C pour 494 mL/h et jusqu'à 41 °C pour 1 446 mL/h. Lorsque le débit redescend à 100 mL/h, la température en sortie diminue rapidement, de façon similaire aux expériences sur billes de verre. Ces augmentations de débit et de température induisent des changements dans les lixiviats.

#### 3.2.2.1. Carbone Organique et Inorganique Total (COT-CIT)

Comme observé lors de l'étape de drainage-imbibition, les eaux lixiviées des colonnes de terre sont colorées (brunes-jaunes). La filtration de ces eaux (0.45 µm) n'élimine pas cette coloration, il s'agit donc très probablement de phases dissoutes et/ou de colloïdes remobilisés suite à l'injection de l'eau WS.

Les valeurs du COT des premières eaux lixiviées ( $V_{HWF} = 1,2 V_p$ , débit 100 mL/h) sont très importantes :  $722 \pm 130$  mg/L. Cette concentration diminue rapidement avec l'injection d'eau pour atteindre un plateau à  $27,8 \pm 2,2$  mg/L. Chaque séquence d'injection à plus fort débit induit une augmentation du COT, la croissance étant systématiquement plus importante pour un débit de 1 446 mL/h ( $31 \pm 11$  mg/L) que pour le débit moyen de 494 mL/h ( $9,8 \pm 3,5$  mg/L). A la fin de l'injection d'eau chaude, la concentration en COT est de  $31,6 \pm 1,2$  mg/L, la concentration d'équilibre obtenue précédemment pour le même débit ( $27,8 \pm 2,2$  mg/L) n'est pas tout à fait atteinte (Figure 72).

La mesure du CIT montre un profil de données similaire à celui du COT, avec des valeurs et amplitudes plus faibles : la teneur des premières eaux ( $V_{HWF} = 1,2 V_p$ , débit 100 mL/h) est de  $55 \pm 9$  mg/L, et la valeur semble s'équilibrer autour de  $16,2 \pm 1,2$  mg/L lorsque l'équilibre est atteint. Les injections à forts débits augmentent la teneur en CIT des eaux lixiviées (Figure 72b).

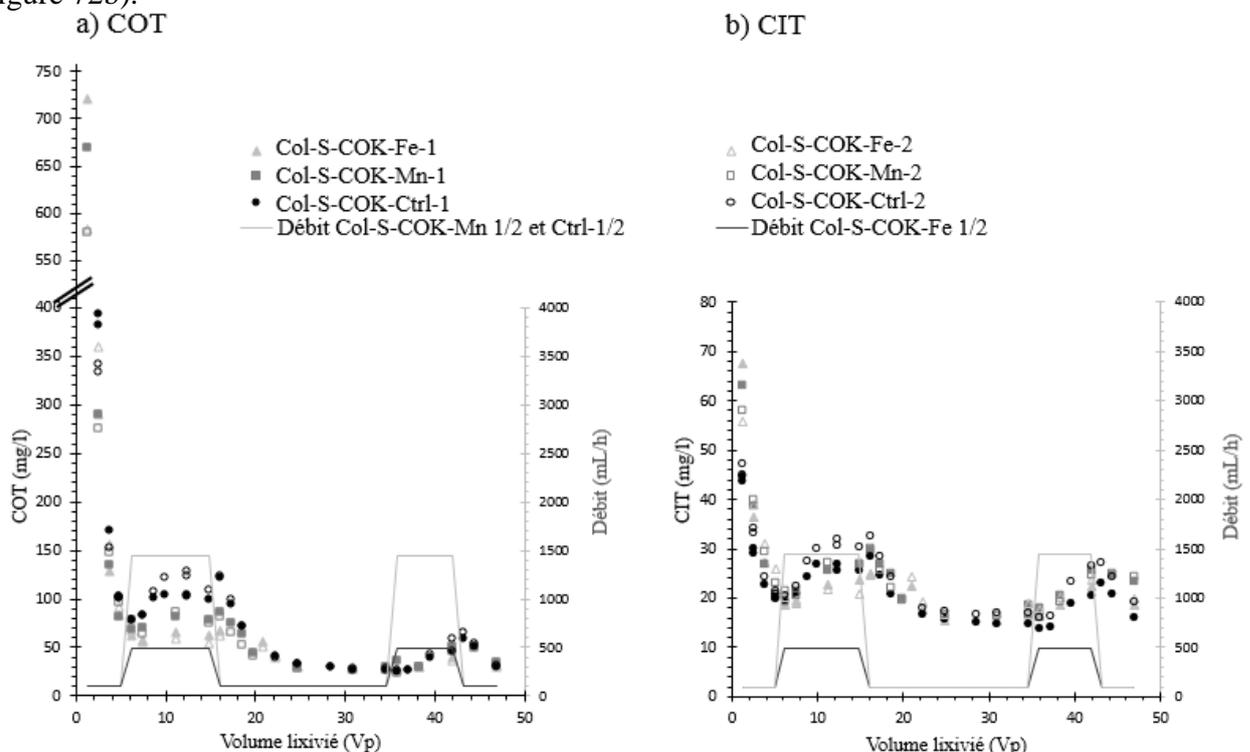


Figure 72 - Mesures du a) Carbone Organique Total (COT) et b) Carbone Inorganique Total (CIT) dans les eaux de lixiviation suite à l'injection d'eau chaude (HWF : hot water flushing) exprimé en nombre de volume de pores ( $V_p$ ) lixiviés

Une mesure en condition batch du COT et CIT de la terre S-COK (24h de contact avec de l'eau WS) dans les mêmes proportions que la masse totale de terre de la colonne (pour un volume poral d'eau) indique un COT de 1 027 mg/L, et un apport en CIT de 23 mg/L.

### 3.2.2.2. Évolution de l'Absorbance UV à 254 nm

L'absorbance UV à 254 nm correspond à la présence d'une structure aromatique.

Les données des lixiviats montrent une absorbance initiale élevée qui décroît rapidement (sur 6 Vp) et semble se stabiliser autour d'une valeur de  $1,5 \pm 0,1$  après plusieurs Vp à 100 mL/h (30 Vp). Lors des deux phases d'injections à plus forts débits, l'absorbance UV augmente dans les lixiviats de  $0,9 \pm 0,3$  avec un débit de 494 mL/h (Col-S-COK-Fe), et de  $1,7 \pm 0,1$  avec un débit de 1 446 mL/h (Col-S-COK-Mn) (Figure 73).

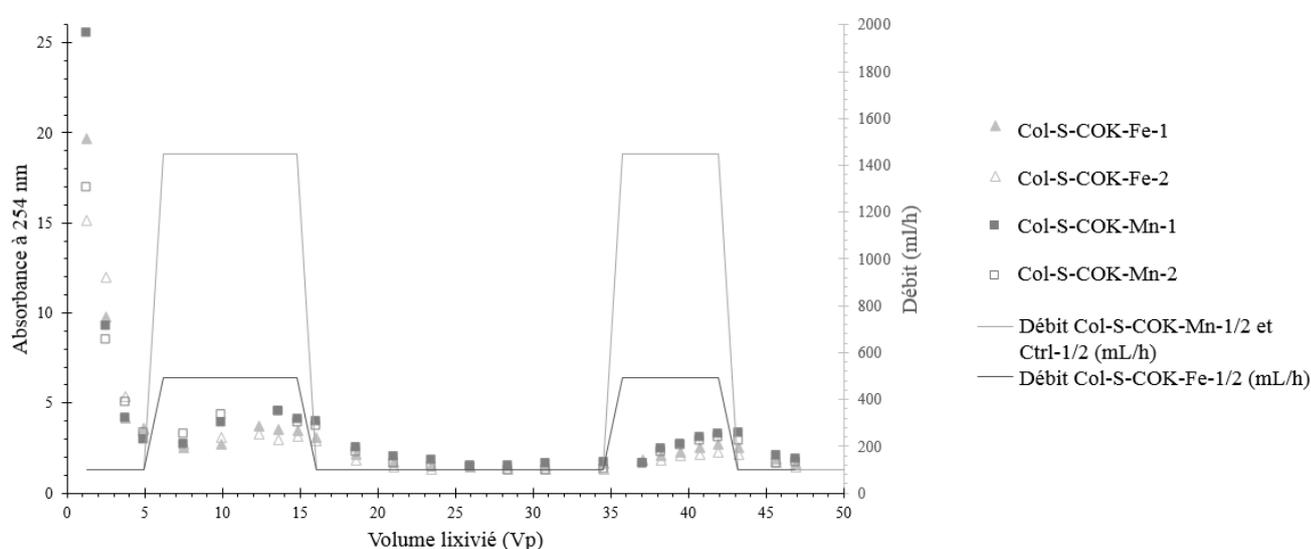


Figure 73 - Absorbance UV des lixiviats lors des injections d'eau chaude dans les colonnes de terre S-COK en fonction du nombre de volume poral (Vp) et des débits appliqués

### 3.2.2.3. Spectroscopie de Fluorescence 3D - Matrices d'Excitation-Emission

Une analyse témoin a été effectuée sur une eau WS mise en contact pendant trois jours avec la terre S-COK (échantillon de terre extraite et tamisée à 2 mm) pour visualiser la signature induite par les composés organiques apportés par la terre à la phase aqueuse (Figure 74a). La terre n'a alors pas encore été dopée par le DNAPL.

Deux plages de longueurs d'ondes majoritaires sont observées, la première à [ $\lambda_{Ex} = 260 - 280 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{Em} = 330 - 355 \text{ nm}$ ], définie précédemment comme le pic représentatif des produits issus de la lixiviation du DNAPL, et le second à [ $\lambda_{Ex} = 280 - 310 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{Em} = 375 - 415 \text{ nm}$ ], qui n'avait encore jamais été mesuré, donc probablement issu de la terre.



### 3.2.2.5. Séquence 3 : Courbes de percée avant oxydation (BC1)

La détection des ions bromures dans les eaux de lixiviation commence après 1,06 Vp et nécessite entre 4 et 6 Vp pour atteindre la valeur maximale (vers  $V_{BC1} = 6$  Vp).

Le temps de séjour de l'eau (calculée avec  $t$  (h) = volume poral (mL) / Débit (mL/h)) dans les colonnes de terre est de  $0,97 \pm 0,02$  h. Le temps de séjour moyen  $t_m$  des ions bromures dans le milieu est défini entre le début de l'injection du traceur jusqu'au point d'inflexion de la courbe ascendante, il est compris entre 1,22 h (73 min) et 1,36 h (82 min). Le calcul de la vitesse de pore ( $v_{pore} = h_{colonne} / t_m$ ) indique entre  $[2,0 \text{ et } 2,2] \cdot 10^{-5}$  m/s. Le temps nécessaire pour atteindre la concentration maximale en ions bromures depuis leur première mesure dans les lixiviats (de  $V_p = 1,06$  à  $V_p = 6,0$ ) est de 4,81 h (Figure 76).

— KBr injecté ▲ Col-S-COK-Fe-1 ▴ Col-S-COK-Fe-2 ■ Col-S-COK-Mn-1 ▫ Col-S-COK-Mn-2 ● Col-S-COK-Ctrl-1 ○ Col-S-COK-Ctrl-2

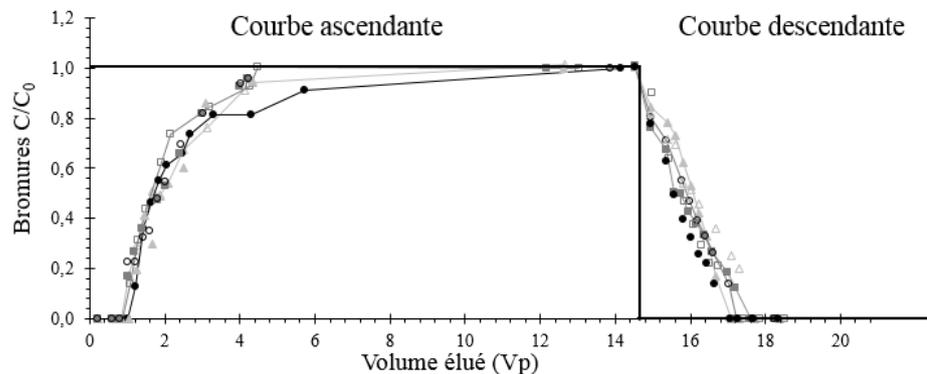


Figure 76 - Courbes de percées mesurées avant la séquence 4 d'oxydation dans les colonnes de terre

La courbe décroissante présente en revanche un comportement différent avec une diminution quasi instantanée de la concentration en ions bromures (dès 0,2 Vp écoulés) selon une pente linéaire, montrant des lixiviats exempts d'ions Br<sup>-</sup> après 2,4 à 3,0 Vp élués (Figure 76).

### 3.2.3. Séquences 4 et 5 : oxydations (Ox) et lavage eau de fin d'expérience (FWF)

Comme indiqué précédemment (Chapitre IV §2), l'action oxydante se poursuit sur quelques volumes poraux lors du lavage à l'eau de fin d'expérience (FWF), le temps d'éliminer l'oxydant du milieu poreux. Les deux étapes sont donc présentées ensembles.

#### 3.2.3.1. Effet sur les paramètres physico-chimiques des lixiviats

##### Le pH :

L'évolution du pH est dépendante de l'oxydant appliqué :

- *Le permanganate*

Lors des injections à 2,6 g/L, le pH des lixiviats fluctue entre 7,1 et 8,1 et semble augmenter d'environ 0,5 unité après une période d'arrêt de l'écoulement (14h ou 69h). En revanche, les injections de permanganate à plus fortes concentrations (> 18,3 g/L) génèrent tout d'abord une chute du pH à 6,6 avant d'induire une croissance progressive jusqu'à 7,9 après 95 Vp d'oxydant injectés (Figure 77).

La séquence d'injection d'eau WS (FWF) induit une légère augmentation du pH (entre 7,9 et 8,7).

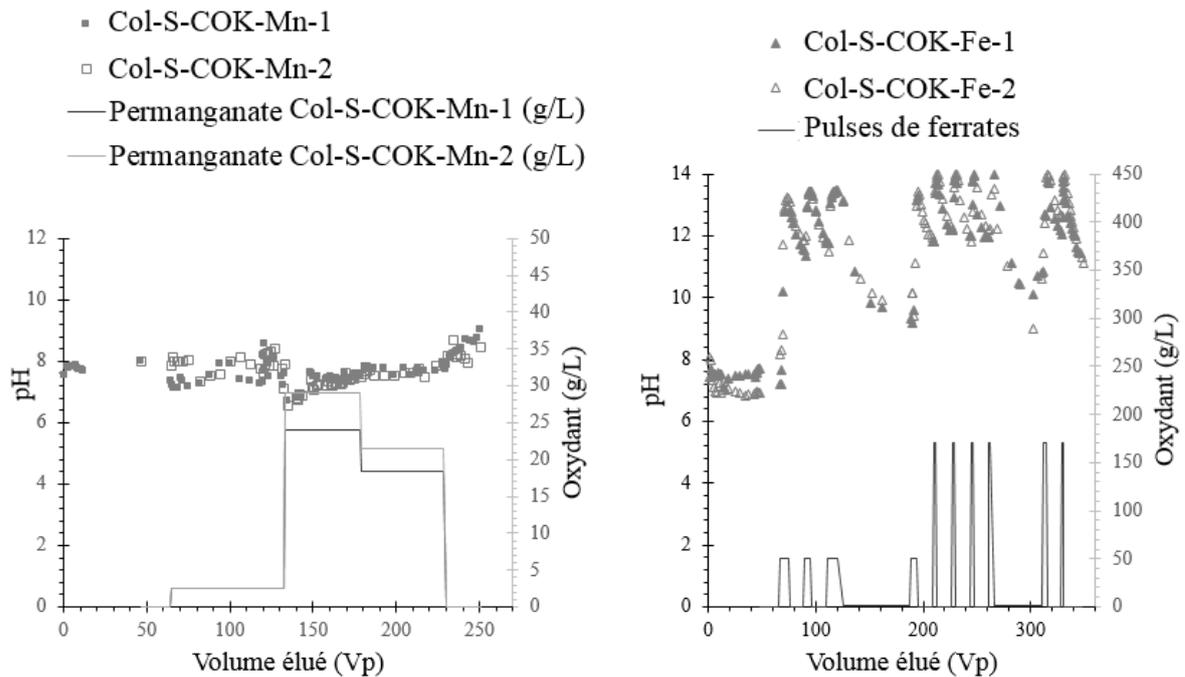


Figure 77 – Valeurs du pH des eaux de lixiviation pendant les séquences d'oxydation (Ox) par permanganate (gauche) et par les ferrates (droite) ainsi que la séquence suivante d'injection d'eau (FWF)

#### - Les ferrates

Cet oxydant a montré dans les essais précédents que sa présence induit une forte augmentation du pH. C'est le cas également avec les essais sur la terre : l'injection de 50 g/L implique une croissance du pH à une valeur de 13,4 puis les injections à une concentration de 0,5 g/L baissent les valeurs du pH vers 11,5 (mais sans atteindre un équilibre, le nombre de Vp élué n'est pas suffisant), tandis que l'injection prolongée à 1 g/L semble stabiliser le pH à 9,5. Les injections séquentielles de ferrates à fortes concentrations mènent la solution à des valeurs de pH maximal (14). Lors de la séquence d'injection d'eau de fin d'expérience (FWF), le pH diminue à 11,1 après 18,2 Vp d'eau WS lixiviée (Figure 77).

#### La conductivité :

##### - Le permanganate

L'influence du permanganate sur la force ionique des solutions collectées est facilement observable pour les injections continues avec des valeurs relativement stables et proportionnelles à la concentration de permanganate injectée. En revanche, les eaux collectées après un temps d'arrêt montrent systématiquement une chute de la conductivité (Figure 78). La conductivité augmente à  $2\,882 \pm 121 \mu\text{S}/\text{cm}$  avec une injection de 2,6 g/L d'oxydant, puis atteint des valeurs avoisinant les 14 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 16 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 18 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et 20 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  pour des injections à 18,3 g/L, 21 g/L, 24 g/L et 29 g/L respectivement. Pour la séquence d'injection d'eau (FWF), une chute importante de la conductivité est observée sur les sept premiers Vp FWF élués, puis la force ionique des lixiviats diminue de façon plus lente vers 2 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en fin d'injection continue.

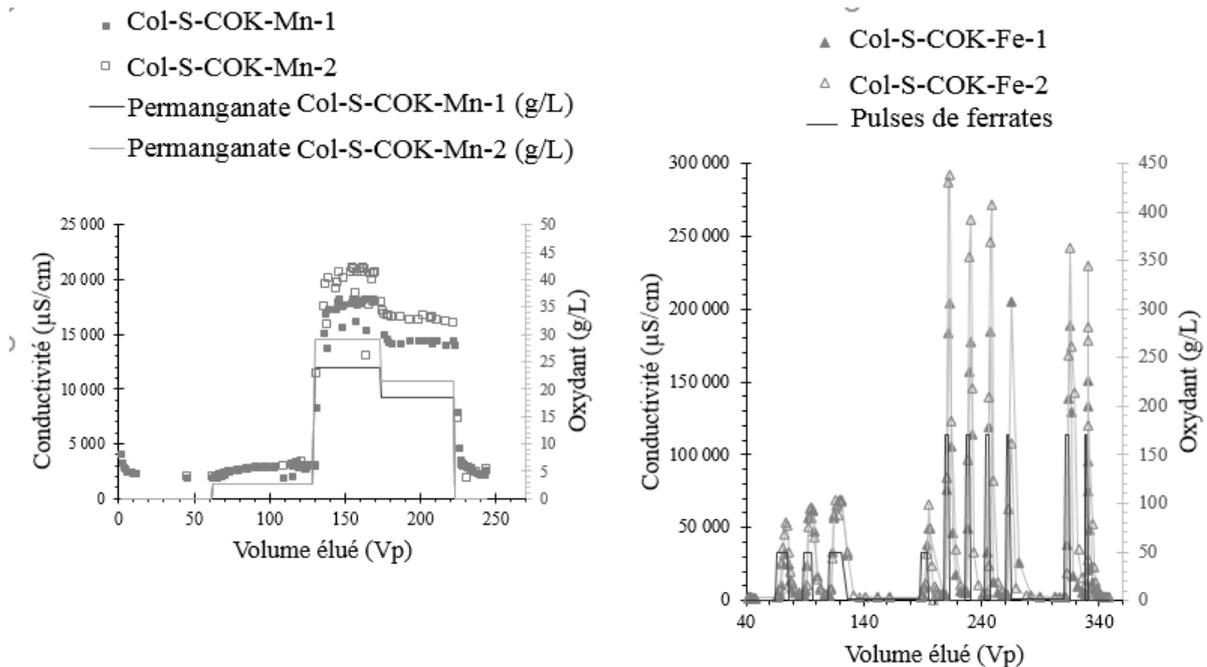


Figure 78 - Valeurs de la conductivité des eaux de lixiviation pendant les séquences d'oxydation (Ox) par permanganate (gauche) et par les ferrates (droite) ainsi que la séquence suivante d'injection d'eau (FWF)

#### - Les ferrates

Tout comme pour le permanganate, les ferrates contribuent à augmenter la force ionique en lien avec l'apport de nombreux sels. Ils régulent ainsi les valeurs de la conductivité au gré des concentrations injectées. L'injection de solution concentrée à 50 g/L injectée conduit à une augmentation de la conductivité à  $64,1 \pm 3,9$  mS/cm, les injections plus concentrées induisent également des conductivités plus élevées :  $195,6 \pm 9,0$  mS/cm pour une concentration en ferrates de 170 g/L et  $265,6 \pm 20,6$  mS/cm pour des injections à une concentration de 267 g/L. Entre ces pulses à haute concentration, les injections en ferrates à 0,5 g/L tendent à diminuer la force ionique vers une valeur d'équilibre de l'ordre de  $3\,712 \pm 280$  µS/cm, alors que l'injection prolongée à 1 g/L induit une diminution jusqu'à  $2\,165 \pm 5$  µS/cm. Pour la séquence d'injection d'eau (FWF), la conductivité diminue jusqu'à  $2\,140$  µS/cm (Figure 78).

#### **Le potentiel d'oxydo-réduction :**

Enfin, le **potentiel redox** est également impacté par les oxydants :

##### - Le permanganate

La présence de l'oxydant augmente fortement le potentiel redox des eaux lixiviées (saturation rapide de l'appareil de mesure). Lors de la séquence d'injection d'eau (FWF), entre 16 et 21,5 Vp d'eau WS sont nécessaires pour retrouver des valeurs de potentiel redox similaires à celles mesurées avant oxydation (Figure 79).

##### - Les ferrates

Les valeurs du potentiel redox des eaux lixiviées sont abaissées à chaque injection concentrée de ferrates (Figure 79). La première injection à 50 g/L montre l'abaissement le plus marqué du potentiel à 74,1 mV, puis les ajouts suivants à forte concentrations en ferrates induisent une légère augmentation avec des valeurs minimales comprises entre 100-150 mV. Chaque injection à 0,5 g/L et 1 g/L conduit à une augmentation du potentiel des eaux vers les valeurs initialement mesurées (avant oxydation). Des valeurs similaires sont observées pour la séquence d'injection d'eau (FWF).

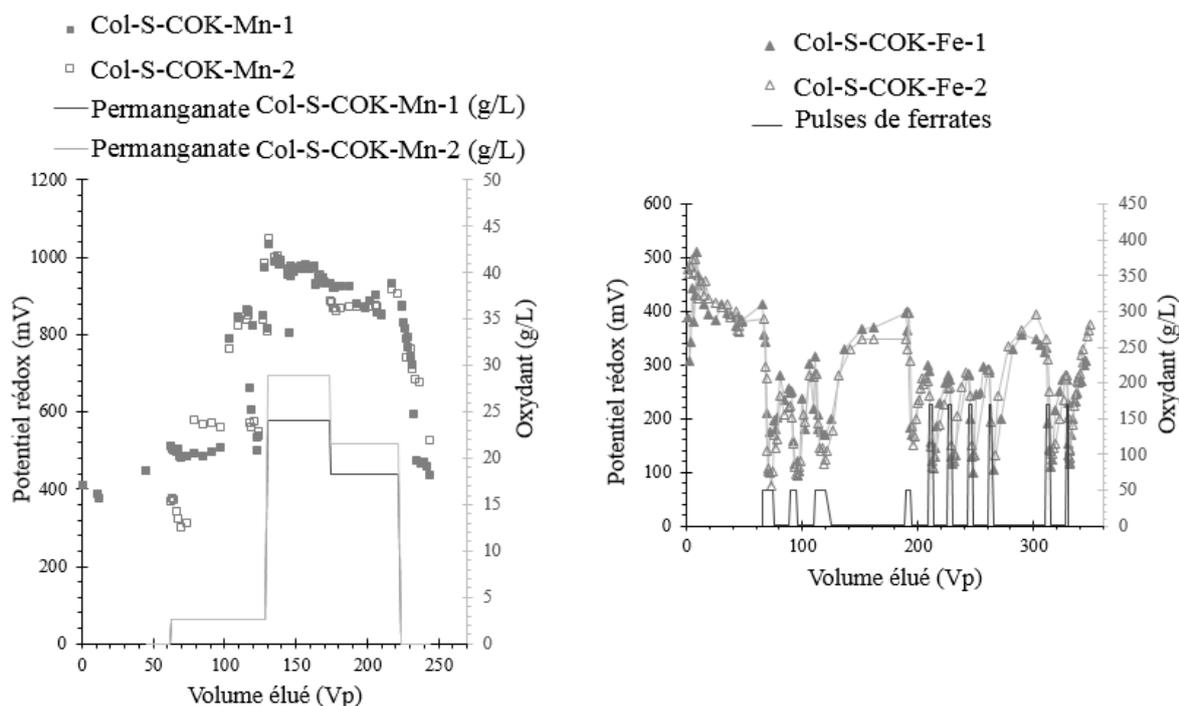


Figure 79 - Valeurs du potentiel d'oxydo-réduction des eaux de lixiviation pendant les séquences d'oxydation (Ox) par permanganate (gauche) et par les ferrates (droite) ainsi que la séquence suivante d'injection d'eau (FWF)

### 3.2.3.2. COT, CIT et teneur en oxydant au cours des séquences d'oxydations (Ox) et d'injection d'eau (FWF)

#### *Oxydation par le permanganate*

##### - Teneur en oxydant :

Afin de suivre l'évolution de la concentration du permanganate dans les lixiviats, la mesure de l'absorbance UV (525 nm) a été réalisée (Figure 80, Figure 81). Les premières analyses révélant la présence de l'oxydant dans les lixiviats correspondent à une élution de  $V_{Ox} = 33,3$  Vp. Après chaque arrêt de débit (*Stop & Flow*), la teneur en permanganate dans les premières solutions lixiviées diminue. A la reprise des injections en continu à fortes concentrations (24 g/L ou 29 g/L pour les Col-S-COK-Mn-1 et Col-S-COK-Mn-2 respectivement), la teneur en permanganate dans les lixiviats remonte à une valeur égale à celle de la solution injectée.

Lors de la séquence d'injection d'eau (FWF), 11 Vp sont nécessaires pour ne plus détecter de permanganate dans les lixiviats.

##### - COT :

L'injection de permanganate peut être scindée en trois phases : (i) l'injection continue à une concentration de 2,6 g/L avec deux temps d'arrêt, (ii) la séquence de *Stop en Flow* à forte teneur en permanganate alternant les arrêts et les injections de 2-3 Vp, et (iii) la reprise de l'injection continue à plus fortes concentrations en oxydant.

Lors de la première phase, l'injection de permanganate (2,6 g/L) dans la colonne de terre entraîne une rapide augmentation du COT (sur 5 Vp) de 64,6 mg/L jusqu'à atteindre un plateau de COT moyen :  $173 \pm 14$  mg/L. Lorsque le permanganate commence à être mesurable dans le lixiviat ( $Vp = 104$ ), la valeur du COT entame une décroissance jusqu'à atteindre 94,5 mg/L avant le premier arrêt de l'écoulement. L'arrêt de circulation de 14h induit une forte augmentation du COT dans les lixiviats à la reprise de l'écoulement (278,9 mg/L), mais l'écoulement continu génère progressivement une diminution du COT jusque 122,8 mg/L. Le nouvel arrêt de l'élution de 69 h conduit à une légère chute de la valeur de COT dans les eaux lixiviées à 107,6 mg/L, puis décroît de nouveau jusqu'à une teneur à 81,5 mg/L.

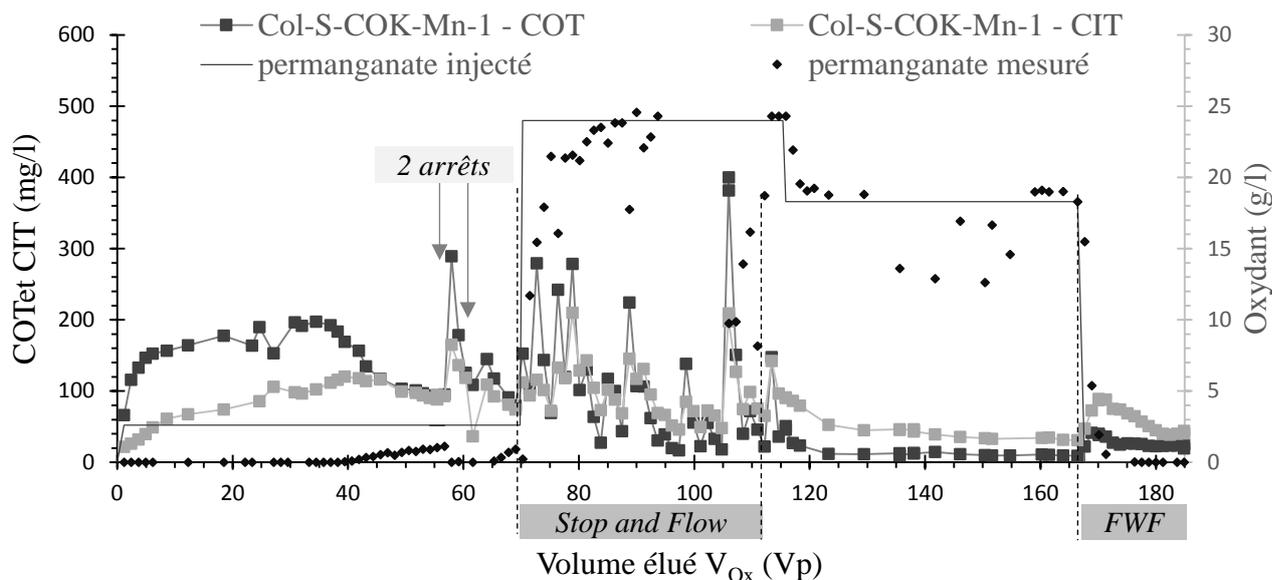


Figure 80 - - Evolution de la teneur en Carbone Organique (COT) (■) et Inorganique (CIT) (■) Total mesurée dans les eaux de lixiviation de la Col-S-COK-Mn-1 lors des séquences d'oxydation (Ox) par le permanganate et la séquence d'injection d'eau (FWF), mise en parallèle avec les concentrations en permanganate injecté (-) et mesuré (◆) dans les lixiviats

Commencent ensuite les séquences de *stop and flow* à forte concentration en permanganate (24 g/L ou 29 g/L pour les Col-S-COK-Mn-1 et Col-S-COK-Mn-2 respectivement). De façon systématique, le COT augmente dans les eaux lixiviées après chaque arrêt de l'écoulement (3h, 14h ou 69h). Les variations ne sont pas strictement proportionnelles à la durée de l'arrêt, mais l'injection de plusieurs Vp tend toujours à diminuer le COT des lixiviats.

La reprise de l'injection continue à 18,3 ou 21,5 g/L (pour les Col-S-COK-Mn-1 et Col-S-COK-Mn-2 respectivement) à partir de  $V_{Ox} = 116$  Vp provoque une phase de décroissance rapide du COT pendant 13,6 Vp, la teneur se stabilise ensuite vers  $9,3 \pm 0,7$  mg/L.

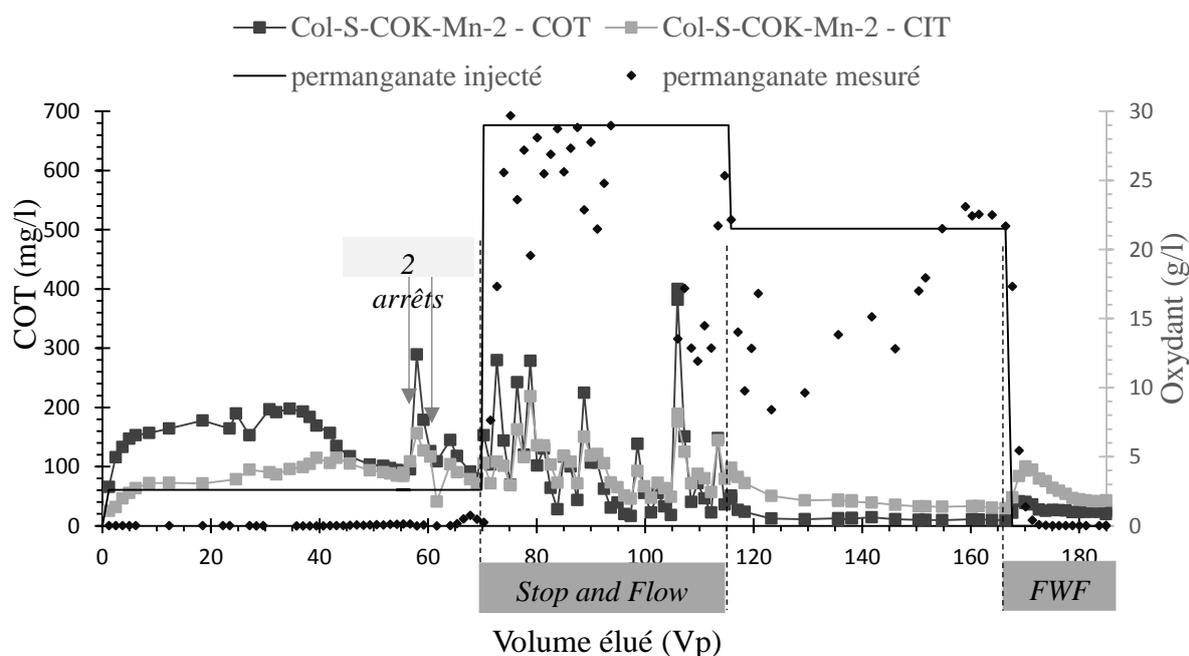


Figure 81 - - Evolution de la teneur en Carbone Organique (COT) (■) et Inorganique (CIT) (■) Total mesurée dans les eaux de lixiviation de la Col-S-COK-Mn-2 lors des injections d'eau chaude (HWF), lors des séquences d'oxydation (Ox) par le permanganate et d'injection d'eau (FWF), mis en parallèle avec les concentrations en permanganate injecté (-) et mesuré (◆) dans les lixiviats

La séquence d'injection d'eau WS (FWF) induit initialement une augmentation du COT de 30,3 mg/L puis la concentration diminue et se stabilise à  $22,4 \pm 1,9$  mg/L après 11 Vp d'eau élués, lorsque le permanganate n'est plus détecté dans les eaux lixiviées.

- CIT :

L'évolution de la teneur en CIT a pu être suivie pendant l'oxydation par le permanganate. La valeur a été corrigée en retirant la contribution de l'oxydant. Néanmoins, la terre contribue au signal du CIT mesuré dans les lixiviats, probablement en lien avec la présence de carbonates dissous et/ou particuliers dans les eaux éluées.

Lors de l'oxydation, des concentrations supérieures aux valeurs de CIT mesurées à la fin de la séquence HWF sont obtenues dans la première étape d'injection du permanganate (2,6 g/L). Les mesures du CIT lors des *stop and flow* suivent une évolution très similaire à celle du COT, il en va de même pour la reprise de l'écoulement continu à fortes concentrations en oxydant (Figure 80, Figure 81).

La séquence d'injection d'eau FWF indique une évolution du CIT là encore parallèle à celle du COT, avec une première augmentation sur quelques Vp, avant de décroître jusqu'à un équilibre de  $40,8 \pm 1,9$  mg/L.

***Oxydation par les ferrates***

Comme expliqué précédemment (Chapitre IV §2), les ferrates à fortes concentrations (> 5g/L) induisent un biais non négligeable sur la mesure du CIT et du COT. De fait, pour les injections à faible concentration (0,5 à 1 g/L), l'exploitation des mesures de COT et CIT est possible tandis que pour les plus fortes concentrations en ferrates, seules les grandes tendances peuvent être décrites.

Chaque injection concentrée en ferrates est accompagnée d'une forte augmentation en COT (Figure 82) : la toute première injection à 50 g/L génère la plus grande valeur jusqu'à 899 mg/L et 816 mg/L pour les colonnes Col-S-COK-Fe-1 et Col-S-COK-Fe-2, respectivement. Cette concentration en COT diminue déjà au cours de la première injection à 50 g/L (jusque 682 mg/L), puis les concentrations en carbone organique chutent rapidement avec l'injection à faible teneur en ferrates (0,5 g/L). Les pulses suivants à hautes concentrations ne montrent pas des teneurs en COT aussi élevées, les maxima ne dépassant plus les 400 mg/L et restent globalement inférieurs à 250 mg/L.

Les injections faiblement concentrées en ferrates induisent une diminution de la teneur en COT. Avec une concentration de ferrates injectée de 0,5 g/L, le COT se stabilise à  $12,5 \pm 1,3$  mg/L, alors que pour les injections prolongées à 1 g/L, le COT se stabilise à  $8,1 \pm 1,5$  mg/L.

La totalité de l'oxydant a systématiquement réagi au sein du système expérimental et n'est jamais détecté dans les lixiviats (aucune absorbance à 510 nm, excepté le bruit de fond lié à la terre).

Lors des injections d'eau en fin d'expérience (FWF), (faisant suite à l'injection de 1,2 Vp de ferrates concentré), une augmentation du COT dans les lixiviats est observée, suivie d'une diminution progressive des teneurs (sur 7 Vp) avant d'atteindre des valeurs faibles et une stabilisation du COT en fin d'injections autour de  $5,4 \pm 0,5$  mg/L.

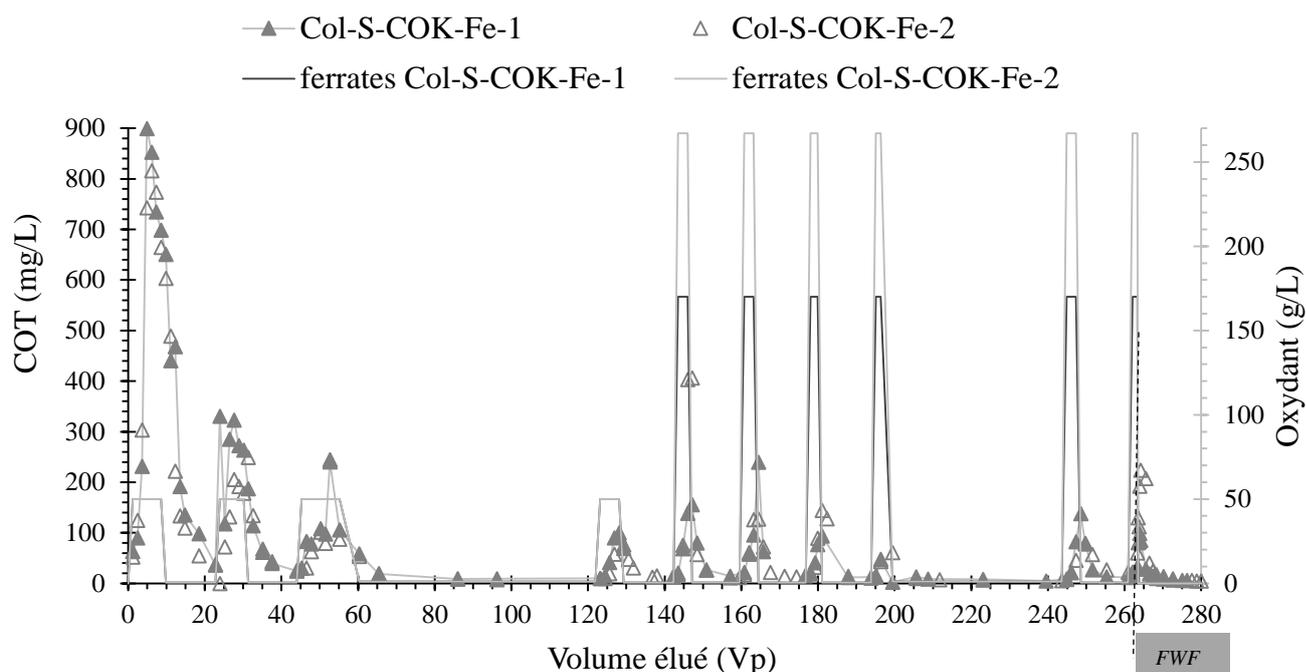


Figure 82 – Evolution de la teneur en Carbone Organique Total (COT) ( $\blacktriangle$ ) mesurée dans les eaux de lixiviation des Col-S-COK-Fe-1/2 lors de l'oxydation par les ferrates (Ox) et des injections d'eau (FWF), mis en parallèle avec les concentrations de ferrates injectées (-)

### 3.2.3.3. Mesure de l'absorbance UV au cours des séquences d'oxydation (Ox)

Pour les oxydations par le permanganate, l'absorbance à 525 nm permet de suivre la concentration en oxydant des eaux de lixiviations, recalculée à l'aide d'une courbe d'étalonnage (voir §3.3.4.1). La présence de l'oxydant génère un biais de la mesure d'absorbance à 254 nm, donc ces mesures ont été uniquement exploitées lors des injections d'eau WS dans les lixiviats initiaux pour lesquels l'oxydant est absent.

Pour les injections de ferrates, un biais de mesure est également observé pour l'absorbance à 254 nm, induit par la présence de composés dissous ou de nanoparticules ferriques issues de l'oxydant (coloration jaune des eaux). L'inconstance de ce biais entre les injections pulsées a conduit à l'arrêt de la mesure. Par ailleurs, les ferrates ne sont pas détectés dans les lixiviats par des mesures en UV à une longueur d'onde de 510 nm. Aucune donnée UV ne sera donc présentée concernant l'absorbance pour ces colonnes Col-S-COK-Fe.

### 3.2.3.4. Spectroscopie de Fluorescence 3D au cours des séquences d'oxydation (Ox)

#### *Cas du permanganate*

Dans le cadre du traitement pas *le permanganate*, l'évolution de la signature des EEM est visible pour de nombreux échantillons puisque le permanganate est suffisamment dégradé (et la teneur en composés organiques dans l'eau suffisamment élevée) pour permettre des dilutions raisonnables et la détection des fluorescences (Figure 83).

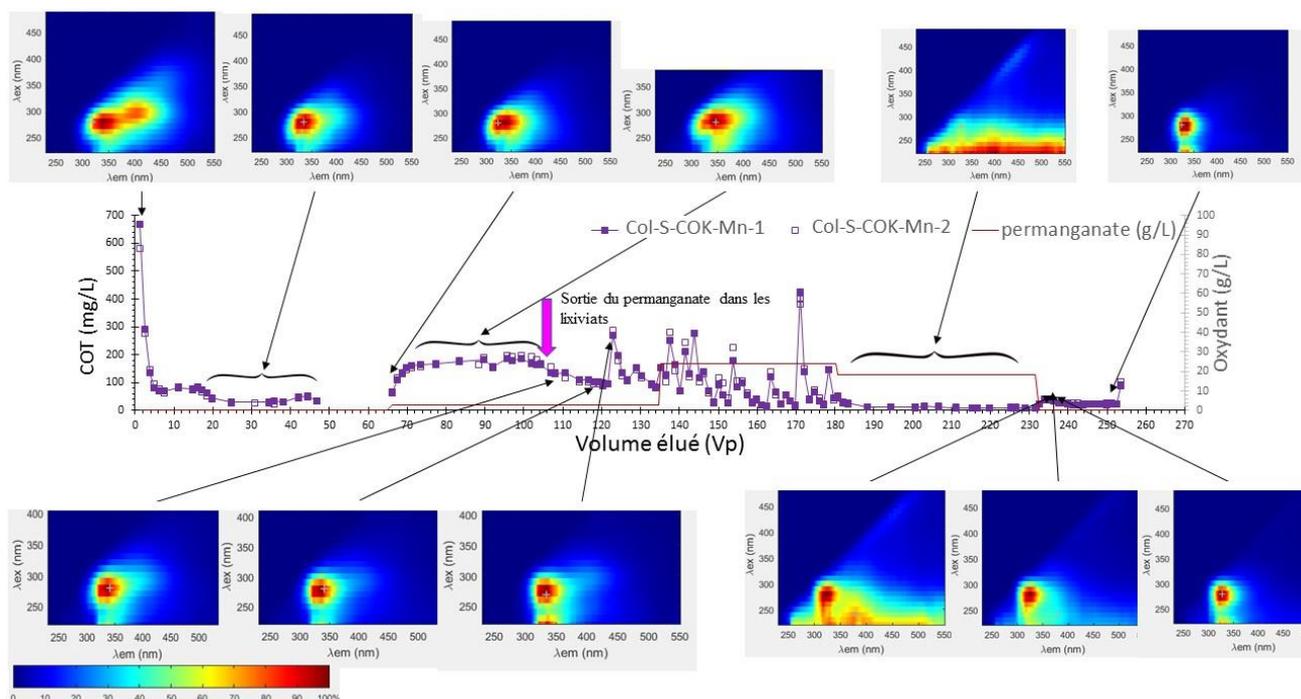


Figure 83 - Evolution de la signature spectrale (spectres d'Excitation/Emission) mesurée en spectroscopie de fluorescence 3D des lixiviats au cours du traitement par le permanganate (Ox) et des injections d'eau

Le second massif ( $[\lambda_{EX} = 280 - 310 \text{ nm} ; \lambda_{EM} = 375 - 415 \text{ nm}]$ ) s'estompe au cours de l'oxydation à 2,6 g/L de permanganate, surtout dès lors que l'oxydant n'est plus intégralement consommé avant de quitter la colonne. Ce n'est plus le cas lors de l'injection continue à forte concentration : l'oxydant génère un effet écran, la mesure est alors non exploitable. Lors de l'injection d'eau en fin d'expérience (séquence FWF), en plus du massif caractéristique des composés lixiviés du DNAPL ( $[\lambda_{EX} = 260 - 280 \text{ nm} ; \lambda_{EM} = 330 - 355 \text{ nm}]$ ), un autre massif apparaît ponctuellement à  $[\lambda_{EX} = 220 - 240 \text{ nm} ; \lambda_{EM} = 350 - 400 \text{ nm}]$ . En fin d'injection d'eau (FWF), seul le massif caractéristique du DNAPL semble être détecté.

### Cas des ferrates

Le traitement par *les ferrates* induit une évolution de la signature EEM des lixiviats, cadencée au rythme des pulses d'injection concentrée en oxydant (Figure 84). Deux massifs apparaissent après chaque pulse à différentes proportions : l'un à  $[\lambda_{EX} = 255-280 \text{ nm} ; \lambda_{EM} = 390-420 \text{ nm}]$ , et le second à  $[\lambda_{EX} = 300-330 \text{ nm} ; \lambda_{EM} = 395-425 \text{ nm}]$ .

Une rapide diminution d'intensité de ces deux massifs est mesurée lors des injections à plus faibles concentrations avec un retour vers le signal du DNAPL. L'éluion de 3,6 Vp semble suffisante pour estomper le signal de ces massifs.

Lors de la séquence FWF, le signal est dominé par la signature du DNAPL ( $[\lambda_{EX} = 260-280 \text{ nm} ; \lambda_{EM} = 330 - 355 \text{ nm}]$ ).

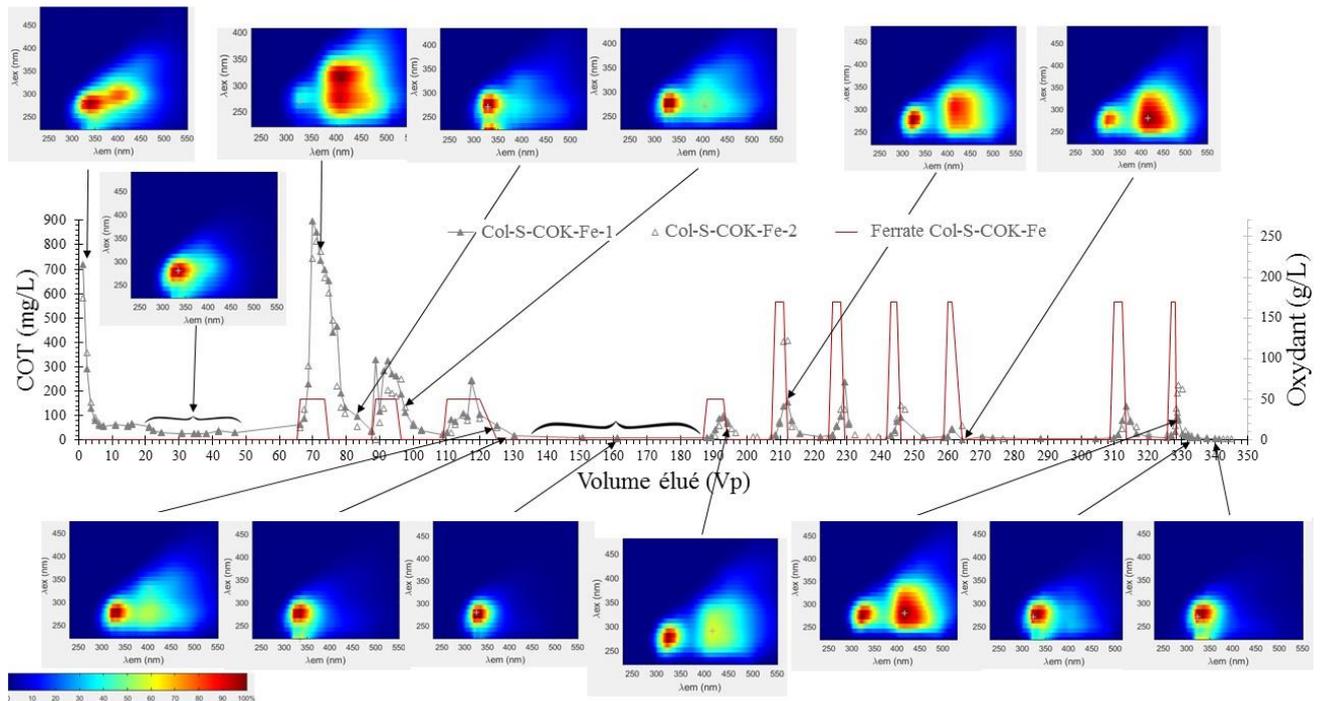


Figure 84 - Evolution de la signature spectrale (spectres d'Excitation/Emission) mesurée en spectroscopie de fluorescence 3D des lixiviats au cours du traitement par les ferrates (Ox) et des injections d'eau

### 3.2.3.5. Séquence 6 : Courbes de percées après oxydation et injection d'eau

Une solution de KBr est à nouveau injectée dans les colonnes après la séquence FWF. Le débit est mesuré en sortie des colonnes et ne semble pas être impacté pour la Col-S-COK-Fe-1. En revanche, le débit est légèrement moindre (en moyenne 93,3 mL/h, contre 100 mL/h initialement) pour les deux colonnes traitées par le permanganate Col-S-COK-Mn-1/2, les durées de collecte sont adaptées pour fractionner les échantillons à 20 mL. Le plus grand écart est observé pour la colonne Col-S-COK-Fe-2, (traitée par les ferrates) qui semble particulièrement colmatée. Le débit effectif mesuré en sortie est de 65,12 mL/h. Le débit de la pompe est donc graduellement augmenté (tous les 2 échantillons) à 70,4 mL/h, puis 76,4 mL/h, puis 80,3 mL/h pour finalement être fixé à 82,4 mL/h (de peur d'induire la rupture de la colonne à cause de la pression appliquée) et le temps de collecte est prolongé pour récupérer 20 mL par échantillons. Les modifications de débit ont eu lieu sur 1,4 Vp, aucun ion Br- n'est mesuré dans les eaux lixiviées tout au long de cette étape. Le débit est stoppé (Col-S-COK-Fe-2) entre la fin de la courbe croissante et le début de la courbe descendante, suite à quoi le débit mesuré en sortie a montré une amélioration du flux : 90,6 mL/h. Le débit a alors été réajusté à 84,3 mL/h. Ces modifications du débit peuvent avoir perturbé l'écoulement, les résultats sont à considérer avec précaution.

Suite à un problème technique, les mesures d'ions sortants de la colonne Col-S-COK-Mn-1 ne seront pas exploitées.

Les premiers ions bromures des Col-S-COK-Fe-1 et Col-S-COK-Mn-2 sont détectés dans les lixiviats à partir de 1,2 Vp, alors qu'ils sont élués 2,6 Vp plus tard pour la colonne Col-S-COK-Fe-2 (Figure 85). La courbe de percée ascendante de la Col-S-COK-Mn-2 dure 3,2 Vp et la Col-S-COK-Fe-1 nécessite l'élué de 3,8 Vp pour que la concentration en ion traceur atteigne son maximum.

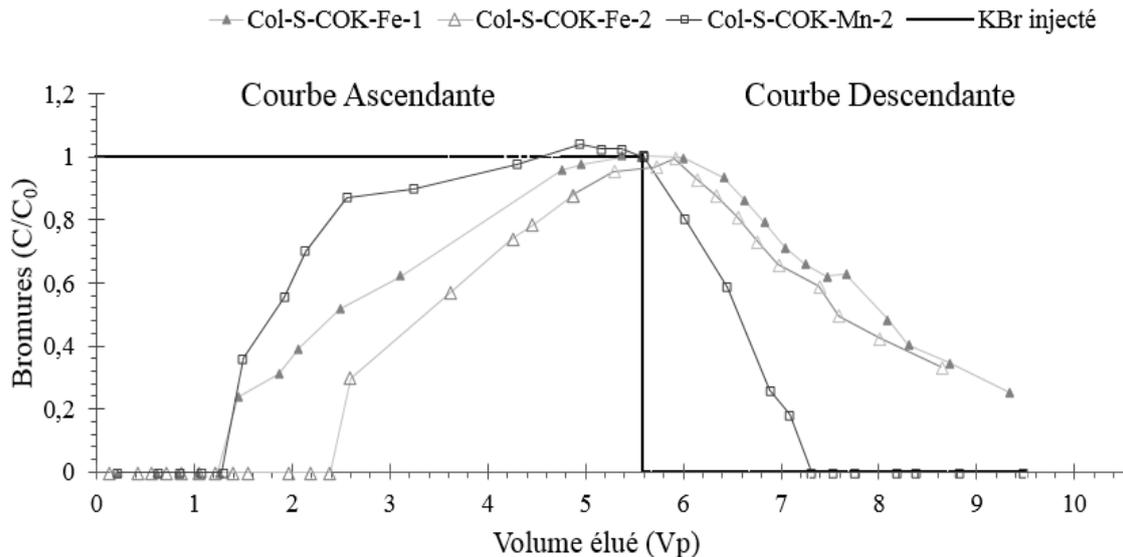


Figure 85 - Courbes de percées obtenues après oxydation et lavage à l'eau

La courbe descendante débute instantanément pour les Col-S-COK-Mn-2 et Col-S-COK-Fe-1, mais présente un léger chevauchement pour la Col-S-COK-Fe-2, probablement dû au changement de débit initial retardant l'atteinte du maximum. L'injection de 2,0 Vp d'eau WS est suffisante pour purger la colonne traitée par le permanganate des ions traceurs, alors que 3,9 Vp ne sont pas suffisants pour les colonnes traitées par les ferrates. Si l'évolution de la courbe descendante reste constante, environ 5,0-5,4 Vp seraient nécessaires pour atteindre l'épuisement des ions Br<sup>-</sup>.

### 3.2.3.6. Démontage des colonnes de ferrates

Au démontage des colonnes, la quantité d'eau libre semblait beaucoup plus faible dans les colonnes traitées par les ferrates que celles traitées par le permanganate et les colonnes contrôles. De plus, l'extraction du sol a permis de visualiser le problème de colmatage : une couche d'environ 1 à 2 cm de particules ferriques tassées accumulées au-dessus du cône bas (entrée de l'injection). D'autres amas de particules ferriques visibles à l'œil nu dans les strates de la terre superposée sont présents dans les premiers centimètres et quasiment inexistant dans le reste de la colonne (Figure 86). Sans l'action répétitive de vidange du cône bas des particules amassées, les injections de ferrates n'auraient pas été possibles au travers de ces colonnes. Leur emploi dans un sol de granulométrie fine semble donc compromis.

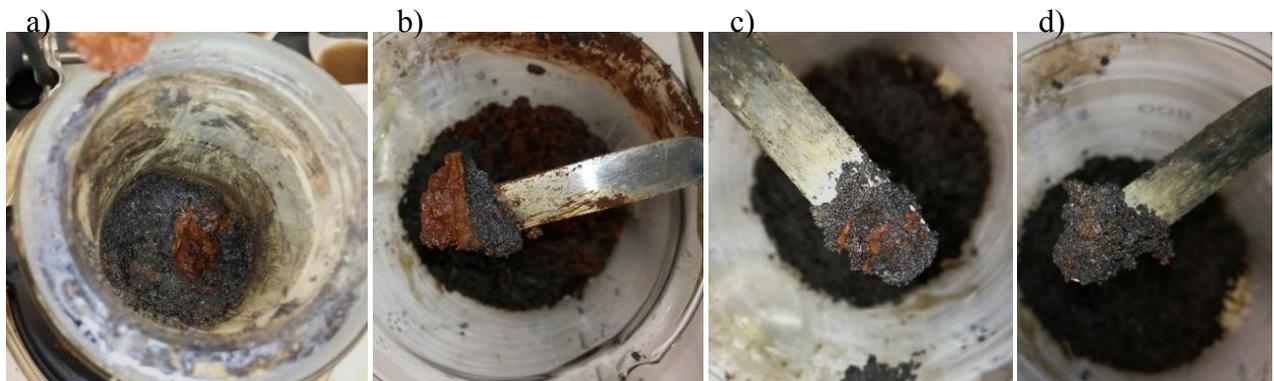


Figure 86 - Photographie du démantèlement d'une Col-S-COK-Fe, a) les trois premiers centimètres au-dessus du cône bas, vue du dessus, b) scission entre première couche colmatée de précipités ferriques et terre tassée au-dessus, c) et d) amas de particules ferriques collectées de façon hétérogène dans les cinq premiers centimètres de la colonne, chemins préférentiels dans le lit de terre.

### 3.2.4. Évolution de la signature du DNAPL : analyses GC-MS

#### 3.2.4.1. Analyse qualitative du milieu poreux et des particules lixiviées

De même que lors des essais sur billes de verre, l'analyse moléculaire par GC-MS des composés organiques se résume aux extractions de phases solides (terre des différentes colonnes ou particules collectées sur filtres) pour des questions d'incompatibilités techniques (l'analyse des eaux demande des conditions opératoires et le développement d'un protocole spécifique, en lien avec la volatilité des composés et surtout à la présence d'oxydant).

L'analyse par GC-MS des extraits organiques permet de calculer des ratios d'aires de chaque composé identifié au cours des traitements afin de suivre leur évolution qualitative.

Table 26 - Résultats des analyses GC-MS : ratios calculés à partir des aires de pics, comparaison du DNAPL initial avec les extraits organiques issus de la terre (milieu poreux) après lavage avec eau chaude (HWF) ou après oxydation et injection d'eau (température ambiante) ; \*la limite HAP de haut poids moléculaire (HMW) et de faible poids moléculaire (LMW) est placée au fluoranthène (4 cycles et plus)

	DNAPL	Terre S-COK Moyenne après lavage à l'eau chaude (HWF)	Terre S-COK moyenne après oxydation par le permanganate (HWF-Ox-FWF)	Terre S-COK moyenne après oxydation par les ferrates (HWF-Ox-FWF)
HMW HAP / LMW HAP*	0,025 +/- 0,001	0,270 +/- 0,004	0,311 +/- 0,023	0,332 +/- 0,03
9H-fluorénone / fluorène	0,015 +/- 0,002	0,006 +/- 0,001	0,209 +/- 0,009	0,048 +/- 0,01
CAP-O cétones / HAP	0,002 +/- 0,0002	0,0012 +/- 0,0001	0,012 +/- 0,0009	0,0045 +/- 0,001

Les résultats obtenus dans les résidus organiques du milieu poreux (terre) indiquent un enrichissement de la proportion de HAP de haut poids moléculaire après la séquence de traitement par injection d'eau chaude en comparaison au DNAPL initial. De plus, une baisse du rapport CAP-O cétones/HAP suggère une mobilisation préférentielle des CAP-O par rapport aux HAP, grâce à leur plus importante solubilité.

De même, après les séquences d'oxydation et FWF, un léger enrichissement en composés de haut poids moléculaire est observé, ainsi qu'une très légère augmentation de la proportion de cétones dans le cas du traitement par les ferrates, ou plus prononcée après injection de permanganate. La 9H fluorénone présente tout particulièrement un enrichissement conséquent après oxydation, et ce malgré la lixiviation favorisée des CAP-O.

Les analyses GC-MS des extraits organiques des particules collectées dans les lixiviats (filtrées) montrent des proportions différentes selon l'oxydant injecté :

- *Permanganate* : Les proportions en HAP de haut poids moléculaire sont initialement proches de celles obtenues dans le milieu poreux, puis diminuent en fin d'oxydation (écoulement continu) et dans l'injection d'eau finale, (excepté pour un échantillon contenant de la phase pure remobilisée). Les proportions en CAP-O cétones augmentent fortement pendant l'oxydation, et diminuent lors de l'injection d'eau FWF.

Table 27 - Résultats des analyses GC-MS : ratios calculés à partir des aires de pics, comparaison du DNAPL initial avec les extraits organiques issus des particules filtrées au cours des injections de permanganate et de l'injection d'eau (FWF) ; \*la limite HAP de haut poids moléculaire (HMW) et de faible poids moléculaire (LMW) est placée au fluoranthène (4 cycles et plus)

	DNAPL	Filtre permanganate (PV <sub>Ox</sub> = 5,8) 2,6 g/L	Filtre permanganate (PV <sub>Ox</sub> = 70, stop and flow) 24 g/L	Filtre permanganate (PV <sub>Ox</sub> = 70, stop and flow) 24 g/L	Filtre permanganate (PV <sub>FWF</sub> = 4,9) 0 g/L
HMW HAP / LMW HAP*	0,025	0,305	1,070	0,103	0,056
9H-fluorénone / fluorène	0,015	2,9	779,3	1 134,4	500,7
CAP-O cétones / HAP	0,002	0,05	1,69	1,63	0,75

- *Ferrates* : les particules lixiviées présentent une signature très enrichie en HMW HAP, avec des rapports HMW/LMW près de 10 fois plus élevés que ceux mesurés dans le milieu poreux après traitement, et 100 fois plus élevés que ceux du DNAPL initial. Les extraits sont également enrichis en CAP-O cétones, dans une moindre mesure que le permanganate, mais avec de fortes productions de 9H-fluorénones. L'injection d'eau en fin d'expérience présente toujours une forte proportion de HAP de haut poids moléculaire, et la quantité de CAP-O cétones semble décroître.

Table 28 - Résultats des analyses GC-MS : ratios calculés à partir des aires de pics, comparaison du DNAPL initial avec les extraits organiques issus des particules filtrées au cours des injections de ferrates et de l'injection d'eau (FWF) ; \*la limite HAP de haut poids moléculaire (HMW) et de faible poids moléculaire (LMW) est placée au fluoranthène (4 cycles et plus)

	DNAPL	Filtre ferrates (PV <sub>Ox</sub> = 5,8) 50 g/L	Filtre ferrates (PV <sub>Ox</sub> = 143) 267 g/L	Filtre ferrates (PV <sub>Ox</sub> = 143) 170 g/L	Filtre ferrates (PV <sub>Ox</sub> = 248) 0,5 g/L	Filtre ferrates (PV <sub>FWF</sub> = 2,8-4,7) 0 g/L
HMW HAP / LMW HAP*	0,025	3,2	2,6	2,5	2,9	2,4
9H-fluorénone / fluorène	0,015	2,12	19,4	2,76	0,90	0,30
CAP-O cétones / HAP	0,002	0,016	0,052	0,049	0,028	0,014

### 3.3. Discussion

#### 3.3.1. Drainage-Imbibition, une contamination de la terre différente de celle sur billes de verre

*Drainage* : La saturation résiduelle en eau après le premier drainage est bien plus élevée pour les essais sur la terre S-COK : 78,3 %<sub>vol</sub> contre seulement 29,1 %<sub>vol</sub> pour le lit de billes de verre. Cette différence peut être expliquée par la forme des grains de terre en comparaison des billes de verre (rugueux contre lisses, de formes et tailles variables contre des sphères de même diamètre), et de leur plus faible granulométrie, induisant des tailles de pore plus petites que dans le cas des billes de verre (49,6 % de la masse de la terre sont constitués de particules de taille inférieure à 0,2 mm, Chapitre II §5.2.2, contre un diamètre de 1 mm pour les BV). Ces variations ont un effet direct sur les écoulements. Dans la terre les effets capillaires et de

digitation visqueuse du DNAPL sont exacerbés et expliquent la forte digitation observée. Le paramètre  $n$  du modèle de van Genuchten-Mualem est plus important (5,8 contre 5,3 pour la courbe de drainage sur BV) confirmant une hétérogénéité plus importante au sein du lit de terre. La pression d'entrée de seuil dans les pores fins et capillaires est bien plus importante que dans des pores larges, le passage du DNAPL dans ces fines porosités est de ce fait plus difficile et le goudron va alors suivre des chemins préférentiels, résultant en une forte digitation lors du passage du DNAPL dans la terre (drainage), et une répartition très hétérogène de la pollution dans la colonne sous forme de "veines" (Figure 87). La saturation résiduelle est ici de type pendulaire (le DNAPL se rassemble en zones jointives connectées), contrairement aux essais sur billes de verre où la répartition du goudron était insulaire (billes de DNAPL non connectées).

a) Dopage des Billes de verre



b) Dopage de la terre



Figure 87 - Photographies des milieux poreux en cours de dopage avec du DNAPL par drainage-imbibition a) billes de verre, b) terre S-COK

Cette plus petite porosité induit des contraintes d'écoulement qui peuvent expliquer la faible quantité de DNAPL dans le milieu poreux lors du drainage.

Les temps d'équilibrage accordé entre chaque montée du DNAPL lors du protocole de drainage (2h) se sont montrés insuffisants, attestant la difficulté et lenteur de l'écoulement des phases pures au sein du milieu poreux.

*Ré-imbibition* : Lors de la ré-imbibition en eau, la pression d'entrée de seuil à appliquer pour initier l'évolution du front de DNAPL est bien plus élevée que sur billes de verre ( $67 \pm 25$  Pa contre une pression inférieure à 15 Pa sur BV). La différence de granulométrie peut en partie expliquer ce phénomène par une augmentation de la pression dans des porosités plus fines, comme énoncé précédemment. Cependant, cette augmentation de pression seuil n'était pas aussi importante lors du drainage. Ce phénomène peut avoir été amplifié par l'évolution du DNAPL au sein du milieu poreux : adsorption, diffusion, phénomènes de vieillissement avec potentiellement la formation d'un film interfacial semi-rigide (Alshafie and Ghoshal, 2004; Luthy et al., 1993; Scherr et al., 2016) comme suspecté lors du dopage des billes de verre. En effet, les temps de stabilisation de (2 h -14 h) peuvent permettre l'appauvrissement en composés légers par dissolution dans l'eau et la formation de ce film aux interfaces. Sa présence

augmenterait la viscosité du DNAPL, et de fait la pression capillaire seuil pour remobiliser les phases pures, voir même générerait un phénomène de colmatage par le DNAPL.

Les points d'intérêt (front du DNAPL traversant le milieu poreux) n'ont pas pu être mesurés lors de la ré-imbibition en eau, les observations expérimentales permettent de supposer un phénomène de digitation "inverse" avec une traversée rapide de l'eau dans le milieu poreux, contournant probablement les pores contenant du DNAPL accentuant la rétention des phases organiques au sein des porosités. La saturation résiduelle du milieu poreux n'a donc pas pu être mesurée.

Les colonnes de terres présentent une bonne répétabilité d'un point de vue de la masse de terre et du volume poral (§3.2.1, Tableau 25). La quantité de DNAPL résiduel au sein du montage montre également des valeurs un peu plus élevées mais avec moins de disparité que lors des essais sur billes de verre ( $32 \pm 7$  g contre  $24 \pm 10$  g sur BV). La répartition du DNAPL au sein de la terre est très hétérogène et pendulaire, correspondant vraisemblablement à la répartition de la pollution au sein d'un aquifère.

### **3.3.2. Impact du lavage à l'eau chaude sur la signature organique des eaux**

#### **3.3.2.1. Carbone Organique Total**

Les premières eaux de lixiviation de la séquence HWF contiennent une teneur très importante en COT, largement supérieure aux mesures obtenues pour les expériences sur billes de verre (avec des proportions similaires en DNAPL résiduel), qui concordait (sur BV) avec la limite de solubilité des CAP (notamment le naphthalène). La terre de cokerie contribue à élever la concentration en COT initial, comme le confirme l'analyse de l'eau mise en contact de la terre. Le système de percolation en colonne limite l'apport initial, qui diminue progressivement au fil des volumes élués. La présence du DNAPL contribue également au COT mesuré (Figure 88).

La terre a été préalablement extraite au solvant (DCM) puis séchée avant utilisation, les matières organiques (polluants, ou éventuels résidus de micro-organismes extraits par le solvant) devraient avoir été majoritairement retirées de la terre lors de cette étape, cependant les concentrations en COT dans les premiers lixiviats sont élevées.

Le phénomène de libération d'une grande quantité de COT lors de la ré-humidification d'un sol sec est connu dans la littérature et pourrait provenir de plusieurs phénomènes :

(i) la remobilisation de Matières Organiques Dissoutes (MOD) naturelles (peut-être des substances humiques) suite à la désagrégation de la terre et la libération de MOD physiquement séquestrée (Denef et al., 2001; Zsolnay et al., 1998), cependant aucune matière organique récente ne semble avoir été observée lors de la caractérisation de la terre (Chapitre II §5)

(ii) à la solubilisation de matières organiques issues des micro-organismes, probablement par destruction des membranes cellulaires et dissolution des matières plasmiques (Fierer and Schimel, 2003; Halverson et al., 2000), qui pourrait être induit par l'extraction préalable de la terre au DCM.

(iii) la formation au cours de l'étape de préparation de la terre, de composés organiques oxydés au contact de l'air, ces composés polaires étant solubles dans l'eau pourraient enrichir la concentration en COT des premiers lixiviats.

(iv) de façon similaire, ces composés pourraient également être des composés polaires présents dans la terre polluée mais peu extractibles au DCM, rendus accessibles par l'action du solvant sur le milieu pour une remobilisation dans l'eau.

Un autre mécanisme pouvant expliquer le fort COT initial est la remobilisation de colloïdes dans les eaux après l'assèchement d'un sol. En effet, lors de la disparition totale de l'eau, les agrégats et parois des porosités se craquellent et déstabilisent la structure du pore, pouvant conduire à la formation de nombreuses particules fines, colloïdes et nanoparticules remobilisés dans l'eau lors de la ré-humidification (S. Gu et al., 2018; Mohanty et al., 2015). Une solution de faible force ionique va de surcroît favoriser la remobilisation des colloïdes (Boulangé et al., 2019a; Ryan and Elimelech, 1996; Ryan and Gschwend, 1994; VanNess et al., 2019), conduisant alors au transport des composés organiques naturels ou anthropiques hors du milieu poreux (Bandowe et al., 2018; Benhabib, 2005; Gauthier et al., 1987; Yang et al., 2017). La terre S-COK contient de nombreuses particules fines, il est fort probable que les premiers volumes poreux d'eau lixiviés en transportent une partie hors de la colonne. L'épuisement rapide du milieu semble cohérent avec cette hypothèse (S. Gu et al., 2018).

De la même façon que cela a été supposé lors des essais sur billes de verre, les deux phases d'injections à fort débits vont favoriser d'une part le déplacement de gouttelettes de DNAPL (action physique) mais également la dissolution des CAP (action thermique), résultant en une augmentation du COT des lixiviats pendant ces deux phases, avec une meilleure efficacité pour le plus fort débit.



Figure 88 - Photographies sous trois angles de colonnes de terre dopée par le DNAPL après injection d'eau chaude

### 3.3.2.2. Absorbance UV et évolution du SUVA

L'intensité de l'absorbance (254 nm), élevée dans le premier lixiviat (1,2 Vp), et la diminution rapide de cette intensité sur 6,2 Vp sont très similaires à la décroissance observée pour la concentration en COT. Il est possible que cette absorbance importante soit due à des matières organiques dissoutes de structure aromatique, dont une mobilisation élevée de CAP issus du DNAPL, associées ou non à un flux de colloïdes (non filtrés à 0,45  $\mu\text{m}$ ).

L'intensité de l'absorbance mesurée une fois l'équilibre atteint est un peu plus élevée que celle observée lors des essais sur billes de verre :  $1,5 \pm 0,1$  au lieu de  $0,77 - 0,94$ , respectivement. De même, les augmentations d'absorbance à 254 nm lors des phases d'injection à plus fort débit montrent un écart un peu plus marqué pour les colonnes de terre : 0,9 et 0,17 (pour 494 mL/h et 1 446 mL/h, respectivement), contre 0,4 et 0,9 sur billes de verre. La présence de la terre semble contribuer (matière organique dissoute, colloïdes) à la valeur de l'absorbance tout au long de l'injection d'eau chaude.

Le SUVA (intensité de l'absorbance à 254 nm / concentration en COD (Boulangé, 2017; He et al., 2010; Wehrer and Totsche, 2005)) permet de suivre l'évolution du degré d'aromaticité du carbone organique lixivié (Figure 89). Les premières eaux lixiviées des colonnes de terre

S-COK (1,2 Vp) présentent une valeur de SUVA de  $0,030 \pm 0,005$ , un peu plus faible que celui mesuré lors des essais sur billes de verre :  $0,043 \pm 0,001$ , l'aromaticité des composés organiques lixiviés est donc en moyenne plus faible dans ces eaux que celles de l'eau WS mis en équilibre avec le DNAPL. La signature organique de la terre doit donc comporter des composés de faible aromaticité (à un noyau benzénique par exemple). Puis, au fur et à mesure de l'épuisement en COT des eaux ( $V_{HWF} = 6,2$  Vp) et de l'atteinte de ce qui semble être un équilibre pour un débit de 100 mL/h ( $V_{HWF}$  compris entre 26 et 34 Vp), le SUVA augmente jusqu'à une valeur de  $0,054 \pm 0,005$ . Sur billes de verre, l'équilibre semblait indiquer une valeur de SUVA de  $0,10 \pm 0,02$ , soit globalement plus élevée que pour les eaux lixiviées de la terre. L'absorbance UV (254 nm) pour cette plage d'équilibre confirme que la terre continue d'interférer sur la mesure d'absorbance, ce qui peut expliquer la valeur moindre du SUVA obtenu (Figure 89).

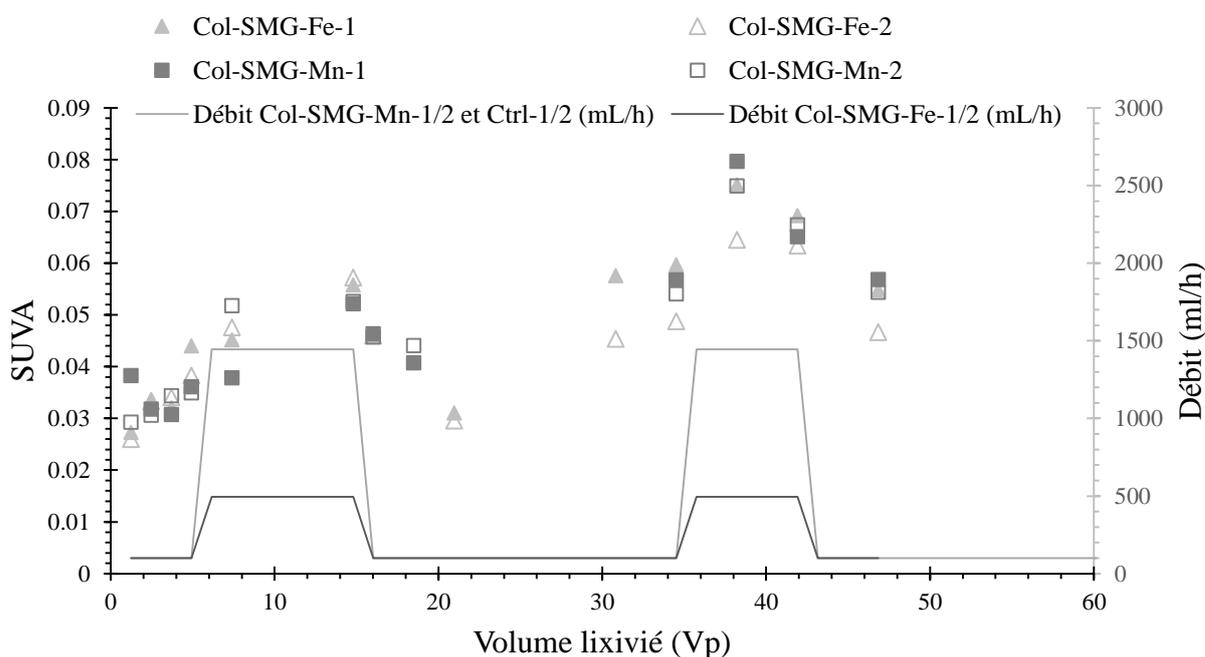


Figure 89 - Indice SUVA (intensité de l'absorbance UV 254 nm /concentration en COD) calculée pour les lixiviats lors de la séquence d'injection d'eau chaude (HWF)

La courbe dans son ensemble indique, de façon similaire aux essais sur billes de verre, que le SUVA augmente légèrement au cours des injections d'eau chaude, et plus brutalement lors des injections à fort débit. Ces deux phases d'injections à fort débit permettent deux phénomènes : (i) la remobilisation de gouttelettes de DNAPL et de particules issues de la terre, porteuses de carbone organique, qui favorisent l'augmentation de l'absorbance et du SUVA, et (ii) l'augmentation de la température au sein de la colonne, permettant une solubilisation plus importante des CAP issus du DNAPL, ce qui favorise également l'augmentation de l'absorbance à 254 nm. L'épuisement progressif des interfaces DNAPL-eau en composés de faible poids moléculaire (par dissolution) peut amener la solubilisation de composés un peu plus condensés (3 cycles) et l'augmentation du SUVA.

Il est probable que ces deux phénomènes agissent de concert dans l'expression aromatique des lixiviats.

### 3.3.2.3. Autres paramètres physico chimiques

La concentration du **CIT** des eaux éluées lors des injections d'eau chaude (HWF) suit une courbe similaire à celle du COT, probablement induite par la lixiviation de carbonates (Chapitre II - §5.2).

De façon concomitante au CIT et COT, la **conductivité** mesurée dans les eaux de sortie présente une valeur supérieure à celle observée sur billes de verre, la terre contribue donc à augmenter la force ionique même après 46,9 Vp lixiviés. L'absence d'augmentation de la conductivité lors des injections à fort débit, alors que le CIT montre un saut d'une dizaine de mg/L, suggère que les carbonates lixiviés ne sont pas présents sous forme ionique en solution.

Le **pH** des eaux est légèrement moins élevé que celui mesuré lors des essais sur billes de verre ( $pH_{BV} = 9,1$ ), probablement abaissé ( $pH_{S-COK}$  entre 6,9 et 8,1) par le pouvoir tampon du sol. De même, le **potentiel redox** semble légèrement plus élevé en présence de la terre, oscillant entre 360 et 560 mV contre une moyenne de 318 mV sur billes de verre.

### 3.3.3. Courbes de percées, séquence 3 (BC1)

Les **courbes de percées** obtenues avant oxydation révèlent, pour la courbe ascendante, une pente initiale linéaire moins importante ( $0,57 \pm 0,12$ ) que celles observées sur billes de verre ( $1,08 \pm 0,26$ ). Le front d'avancement du traceur dans la terre n'est pas aussi rapide que sur les BV. Pour autant, la vitesse des pores calculée grâce au temps de séjour moyen du traceur indique une valeur similaire à celle obtenue sur BV ( $2,02 \cdot 10^{-5}$  m/s contre 1,7 à  $2,0 \cdot 10^{-5}$  m/s, respectivement). La circulation des ions dans la colonne de terre (supposé sans interaction chimique – traceur) est donc du même ordre de grandeur que le débit de l'aquifère ( $[7.3-11.5] \cdot 10^{-5}$  m/s – Annexe 1).

La pente d'aspect linéaire de la courbe descendante semble indiquer un comportement non Fickien<sup>3</sup> de la dispersion (Dalla Costa, 2007; Ngoc et al., 2011, 2007). Cet événement est souvent induit par des hétérogénéités au sein du milieu poreux, ou par la présence de pores de tailles variables. Ce type de dispersion se caractérise par une chute abrupte et rapide de la concentration en ions, puis par un effet de retard (trainée) prolongé. Les résultats obtenus montrent effectivement une chute rapide et linéaire, mais l'effet de retard ne semble pas présent.

Pour comparaison, sur billes de verre 5,6 Vp étaient nécessaires pour épuiser le milieu du traceur  $Br^-$ , avec une pente (exponentielle) moyenne de  $2,6 e^{-1.09x}$ , là où la terre présente une pente linéaire de  $-0,36 x$ , soit une décroissance rapide sur 3,3 Vp. De plus, cette décroissance sans retard du traceur (0,2 Vp contre 1,4 Vp sur billes de verre) lors de la courbe descendante permet de suspecter un autre phénomène : un effet de colmatage induit par le DNAPL. En effet, le goudron, fluide non mouillant et apolaire, a remplacé l'eau dans certaines porosités diminuant la quantité d'eau mobile dans le milieu poreux. Il va de plus stopper ou réduire la progression de l'eau au travers du milieu par la présence de passées de goudron<sup>4</sup>, puisque sa répartition au sein de la terre est pendulaire. L'eau emprunte donc des chemins préférentiels et *by-pass* une partie de la porosité. De fait, les traceurs traversent rapidement la colonne avec un épuisement rapide du milieu.

Il est également possible que la terre induise une exclusion anionique des ions  $Br^-$ . L'exclusion anionique vient d'une répulsion de charges entre l'anion traceur et les charges de

---

<sup>3</sup> Modèle de Fick : explique l'évolution d'un système jusqu'à saturation par des cinétiques en deux temps, une première phase rapide, linéaire, pour atteindre un palier = saturation (ou saturation résiduelle). Seront qualifiés "non Fickien" les phénomènes de diffusion ne suivant pas ces deux phases.

<sup>4</sup> Terme géologique employé pour caractériser la présence d'une zone continue de composition différente, de taille variable (passée d'argile au sein d'un sol sableux par exemple), évoque ici l'équivalent d'une "coulée/lentille/flaque" de DNAPL

surface des particules et parois du milieu poreux. La présence dans la terre de particules fines ou d'argiles (cf Chapitre II §5), chargées négativement en surface, exacerbe les répulsions de charges et limite le déplacement du traceur dans les microporosités tout en accélérant leur circulation dans les pores de plus grand diamètre, réduisant ainsi la porosité apparente et la durée de séjour dans le milieu poreux (Bazer-Bachi, 2005). Une exclusion anionique pourrait également expliquer pourquoi aucun effet de trainée n'est observé sur la courbe décroissante : le traceur n'entre pas/peu dans les zones d'eau immobile (répulsion de charges), donc n'en est pas graduellement re-diffusé/épuisé lors de la courbe descendante.

### 3.3.4. Séquences 4-5 et 6 : Oxydation, injection d'eau (FWF) et courbe de percée dans le cas des colonnes traitées par le permanganate

#### 3.3.4.1. Consommation de l'oxydant et dégradation des composés organiques

##### *Séquence Oxydation*

La première grande différence des résultats obtenus avec ceux des essais sur billes de verre concerne la **consommation de l'oxydant** : alors que sur BV le permanganate était mesuré à de fortes concentrations (2,6 g/L) dès  $V_{Ox} = 3$  Vp lixiviés, les expériences sur la terre détectent la présence de l'oxydant après 33,3 Vp, et la concentration n'augmente qu'après  $V_{Ox} = 39,1$  Vp. La terre, de par sa composition (matières organiques naturelles, s'il y en a, et surtout anthropiques) et sa fine granulométrie (plus grande surface spécifique), va induire de nombreuses réactions avec le permanganate. Cet oxydant est sélectif envers les structures facilement oxydables (selon le mécanisme oxydo-réducteur, Chapitre I), et de fait, son importante et rapide consommation au contact de la terre indique la présence et l'accessibilité de ce type de composés, s'appauvrissant au cours de la réaction. Des formes réduites minérales/métalliques peuvent également réagir avec le permanganate (Haselow et al., 2003), (Figure 90).

La mesure du **COT** dans les lixiviats présente une évolution différente à celle obtenue lors des expériences sur billes de verre. Trois grandes étapes se distinguent lors de l'oxydation :

- Etape 1 :  $V_{Ox} = 0$  à 54,3 Vp, injection continue (2,6 g/L)

Les concentrations en COT et CIT commencent par augmenter progressivement (le COT se stabilisant vers 197 mg/L, alors que les essais sur billes de verre montraient un équilibre à 10 mg/L) jusqu'à ce que le permanganate soit mesuré dans les lixiviats. Les concentrations respectives tendent ensuite à décroître au fur et à mesure de l'injection continue d'oxydant.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces observations :

*CIT* : L'augmentation en carbone inorganique semble correspondre à la formation de carbonates *in situ*, suite à la libération de  $CO_2$  dans l'eau après minéralisation totale de la matière organique. Le permanganate semble donc dégrader une partie des composés organiques jusqu'à minéralisation totale. La teneur du CIT diminue ensuite lorsque l'oxydant n'est plus entièrement consommé.

L'augmentation de la concentration en *COT* des eaux lixiviées peut provenir de :

(i) la formation de résidus d'oxydation organiques solubles, issus de la réaction du permanganate sur des composés organiques non solubles. Cette hypothèse fait état d'une réaction de surface, moins rapide que la dégradation en milieu aqueux (car elle nécessite la sorption préalable de l'oxydant sur le polluant), mais peut-être amplifiée par la granulométrie fine de la terre, possédant de fait une grande surface spécifique.

(ii) la formation de précipités de  $MnO_2$  (formés en grandes proportions suite à la réaction totale de l'oxydant) qui contribuent au déplacement physique de composés organiques (par

adsorption sur les particules lixiviées). Cependant, la forte force ionique est peu propice à la remobilisation de colloïdes.

(iii) la production de surfactants au cours de la réaction oxydante : la réaction du permanganate sur les composés organiques issus de la terre et/ou du DNAPL produit des résidus organiques solubles mesurés dans les lixiviats, mais pourrait également induire la formation de surfactants capables de remobiliser des composés non solubles, voir également des particules fines sur lesquels les composés organiques sont sorbés, comme cela a pu être observé sur les HAP ou HCT dans d'autres études (Gryzenia et al., 2009; Ndjou'ou and Cassidy, 2006). Aucune des mesures effectuées lors de cette thèse ne permet de statuer sur cette hypothèse.

Les deux dernières hypothèses (précipités et/ou surfactants) pourraient également expliquer l'augmentation du ratio HAP "lourds" / HAP "légers" dans les lixiviats (observé par l'analyse GC-MS), significativement plus élevée pendant oxydation sur la terre que lors des essais sur billes de verre, attestant la remobilisation de HAP de haut poids moléculaire.

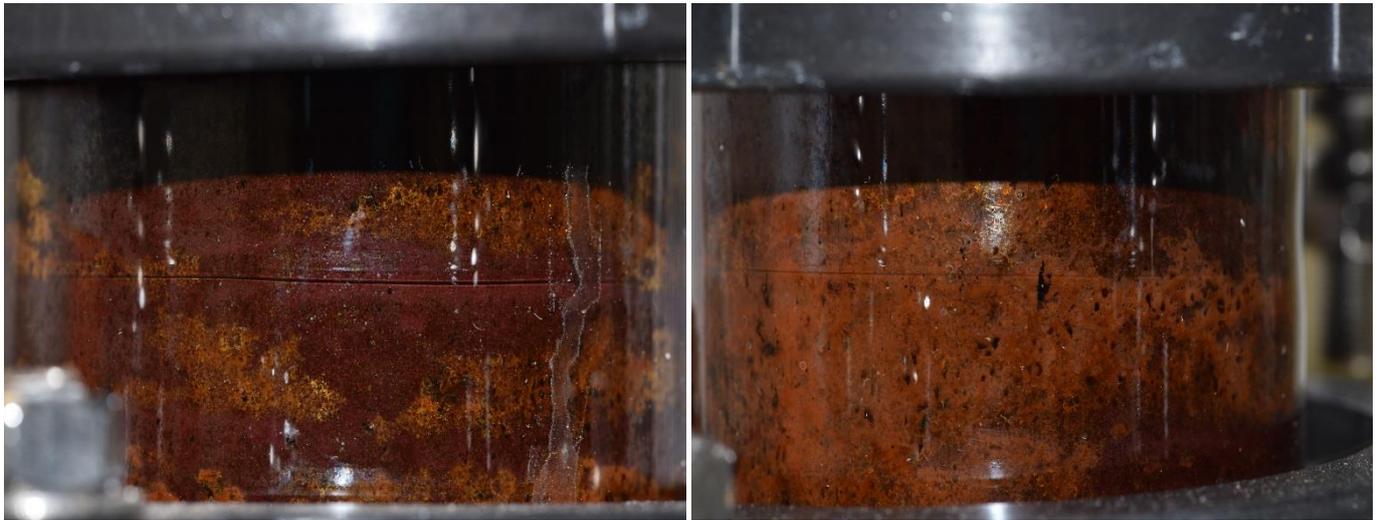


Figure 90 – Photographies sous deux angles d'une colonne lors des injections de permanganate à forte concentration

- Etape 2 :  $V_{Ox} = 55$  à  $116$  Vp, *Stop and Flow*

Contrairement à la stabilité observée sur billes de verre, les arrêts du *stop and flow* induisent une forte consommation de l'oxydant au contact de la terre. L'augmentation des concentrations de COT après chaque arrêt des injections peut donc à la fois correspondre à une solubilisation plus importante de composés organiques depuis les phases solides (comme observé sur billes de verre, l'équilibre de solubilisation des CAP n'étant pas atteint sous un débit de  $100$  mL/h), mais également à la production et mobilisation de composés organiques issus de la dégradation du permanganate. Avec le temps statique accordé, une diffusion de l'oxydant dans les micropores permettrait d'atteindre des zones encore chargées en matières organiques facilement dégradables, dont une partie est minéralisée (augmentation du CIT).

La diminution des teneurs en COT et CIT au fil des injections continues suivant la reprise de l'écoulement indique un épuisement rapide des sources de carbone dans les éluas.

Au fur et à mesure des injections séquentielles les teneurs maximum en COT diminuent. Ce phénomène indique un épuisement global des sources de carbone organique facilement oxydables ainsi que l'épuisement en composés solubles des surfaces d'échange avec les gouttes de DNAPL, comme mis en lumière lors des essais sur billes de verre.

- Etape 3 :  $V_{Ox} = 116$  à  $166,5$  Vp, reprise de l'écoulement continu à fortes concentrations.

L'évolution des concentrations en COT dans les lixiviats est cette fois semblable à celle observée sur billes de verre : le COT des eaux diminue jusqu'à une valeur moyenne de  $9,3$  mg/L

(seuil à 1,0 mg/L sur billes de verre), l'oxydant sortant du milieu en n'ayant que peu ou pas réagi. Le CIT diminue également jusqu'à atteindre le "bruit de fond" (teneurs mesurées en fin de séquence HWF), confirmant l'absence de minéralisation. Les composés facilement oxydables sont épuisés, ou la précipitation du  $MnO_2$  peut avoir recouvert les surfaces d'échanges entre oxydant et composés organiques, limitant les phénomènes de transfert, donc l'accessibilité et, *in-fine*, la réaction.

### ***Séquence Injection d'eau FWF***

L'injection d'eau après oxydation montre une augmentation de la concentration en COT sur quelques volumes poraux, de façon similaire à ce qui avait été mesuré sur billes de verre. La même hypothèse peut être proposée : la rapide diminution de la force ionique des eaux s'accompagne de la remobilisation de colloïdes issus de la terre et des précipités de  $MnO_2$  (Boulangé et al., 2019; Ryan and Elimelech, 1996; Ryan and Gschwend, 1994; VanNess et al., 2019), qui déplacent probablement des composés organiques adsorbés dans les lixiviats. Après épuisement des colloïdes remobilisables, le COT des eaux atteint un équilibre inférieur à celui des injections d'eau chaude. Cette diminution est probablement due à la fois à la différence de température des solutions (la solubilité des composés organiques augmente avec la température), à l'épuisement des sources de carbone accessible grâce à l'oxydation, et la limitation des transferts de composés organiques depuis la pollution restante.

Ces évolutions sont également visibles sur les analyses de **fluorescence** des eaux lixiviées : la seconde plage de longueurs d'ondes ( $[\lambda_{Ex} = 280 - 310 \text{ nm} ; \lambda_{Em} = 375 - 415 \text{ nm}]$ ) observée en présence de la terre (et non lors des mesures sur billes de verre) semble correspondre à la présence de composés aromatiques issus de la terre (Figure 74). La localisation de ce pic peut être comparée à quelques attributions faites dans la littérature, par exemple le domaine de longueurs d'ondes  $[\lambda_{Ex} = 290 - 325 \text{ nm} ; \lambda_{Em} = 370 - 430 \text{ nm}]$  représente des substances humiques de faible poids moléculaire (Fellman et al., 2010; Parlanti et al., 2000), ou encore le pic majoritaire  $[\lambda_{Ex} = 305 \text{ nm} ; \lambda_{Em} = 426 \text{ nm}]$  représentant des substances humiques terrestres (Cory and McKnight, 2005; Fellman et al., 2010). Cette plage de longueurs d'onde est similaire à celle des composés de type humiques/fulviques de faible poids moléculaire, dénommés M dans la nomenclature la plus récente (Coble et al., 2014). Cependant, la caractérisation de la terre (Chapitre II §5) n'a pas révélé de matières organiques naturelles, même si visuellement quelques débris de végétaux sont retrouvés dans la terre tamisée à 2 mm, ces plages de longueur d'onde peuvent également correspondre à des composés organiques anthropiques de structures aromatiques condensées.

L'intensité de ce pic est maximale lors des premières injections d'eau (HWF) et peut être attribuée à la remobilisation importante de composés organiques suite à l'assèchement de la terre (Zsolnay et al., 1998). Le massif disparaît ensuite graduellement lors des injections de permanganate à partir de  $V_{Ox} = 39 \text{ Vp}$ , pour finalement disparaître complètement à la fin de l'oxydation. Ceci confirme la dégradation préférentielle de cette matière organique issue de la terre alors que la pollution (en large excès) est toujours présente après oxydation.

La mesure du SUVA lors des injections d'eau de fin d'expérience (FWF) indique des valeurs de  $0,053 \pm 0,008$  sur 7,5 Vp avant de diminuer à  $0,037 \pm 0,005$ . Ces indices sont du même ordre que ceux mesurés avant oxydation, les structures de faible aromaticité semblent toujours majoritaires parmi les composés dissous.

De façon complémentaire, les analyses GC-MS sur les particules lixiviées peuvent donner un aperçu des équilibres de sorption dans les eaux de sortie. De fait, le ratio HAP de haut poids moléculaire / HAP de faible poids moléculaire diminue dans les lixiviats au cours de

l'oxydation, et augmente légèrement au sein du milieu poreux après traitements. Les lixiviats semblent donc plutôt transporter des HAP faiblement condensés au cours de l'oxydation.

#### **3.3.4.2. Formation de sous-produits d'oxydation : CAP oxygénés**

Les analyses par spectroscopie de fluorescence 3D faites sur les eaux lixiviées pour les Col-S-COK-Mn-1/2 ne montrent pas de massif à [ $\lambda_{\text{Ex}} = 220 - 240 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{Em}} = 400 - 450 \text{ nm}$ ] comme observé lors des essais sur billes de verre, supposé être la potentielle signature de sous-produits oxygénés (CAP-O). En revanche, un massif apparaît très furtivement, aussitôt que le signal ne subit plus l'extinction due à l'oxydant ( $V_{\text{FWF}} = 3,7 - 4,9 \text{ Vp}$ ), de façon similaire à celui vu sur billes de verre, dans des longueurs d'ondes proches : [ $\lambda_{\text{Ex}} = 220 - 240 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{Em}} = 350 - 420 \text{ nm}$ ] (Figure 83 –  $V_{\text{pTOT}} = 235 \text{ Vp}$ ). Il est connu en spectroscopie de fluorescence 3D que les composés de hauts poids moléculaire et les structures aromatiques condensées émettent à de plus hautes longueurs d'ondes, et à l'inverse, des composés de faible poids moléculaires sont 'blue shifted' i.e. émettent à de plus faibles longueurs d'ondes (Coble, 1996; Fellman et al., 2010; Parlanti et al., 2000). Il est possible que le signal observé témoigne de CAP-O de plus petites structures.

Les analyses GC-MS de la MOE extraite des particules lixiviées attestent la formation de CAP-O cétones. Les particules lixiviées présentent des proportions bien plus importantes en CAP-O formés / HAP que celles observées pour les essais sur billes de verre. Faible en début d'oxydation (2,6 g/L de permanganate) : 0,05 contre 0,54 (BV), le ratio augmente à forte concentration en permanganate et diminue au cours des injections d'eau en fin d'expérience ( $V_{\text{FWF}} = 4,9$ ). L'évolution la plus importante concerne les proportions de 9H-fluorénone, 3 à 5 fois plus grandes que lors des essais sur billes de verre. La faible proportion de ce composé en début d'oxydation (alors que l'oxydant est totalement consommé) permet de supposer qu'il n'est pas un sous-produit de dégradation des matières organiques de la terre, ou que l'oxydation le dégrade également. Son accumulation par la suite semble attester la moindre réactivité de l'oxydant sur la pollution. L'analyse du milieu poreux après traitements n'indique quant à lui aucune différence visible dans la proportion globale des CAP-O (cétones) / HAP par rapport au milieu après injection d'eau chaude, mais un enrichissement en 9H-fluorénone est visible (Tableau 26). La diminution de ce composé au sein du milieu poreux par solubilisation et lixiviation ne semble donc pas complète après 22,2 Vp d'eau éluée.

#### **3.3.4.3. Séquence 6 : traçage de l'écoulement, courbes de percée ou évolution du milieu poreux**

La forme de la courbe ascendante est similaire à celles obtenues avant oxydation (BC1), excepté un retard de 0,4 Vp pour le début de la courbe ascendante. En revanche, 3,2 Vp seulement sont nécessaires pour saturer le volume poral en traceur contre 4 à 6 avant oxydation. La courbe décroissante est également plus rapide : diminution sur 2 Vp au lieu de 2,4-3,0 Vp avant traitements (Ox et FWF). La réaction de l'oxydant a généré des précipités de  $\text{MnO}_2$  dans la terre qui ont probablement colmaté certains pores. La diminution du volume poral accessible peut expliquer le moindre volume nécessaire pour saturer et désaturer le milieu. Les différentes séquences de traitement n'ont en revanche pas atténué l'effet de colmatage du DNAPL et l'éventuelle exclusion anionique supposés (donnant cette allure de droite, non-Fickienne, à la courbe descendante).

L'évolution visuelle de la terre semble attester qu'une part du permanganate a également permis l'oxydation de phases minérales et/ou métalliques au sein du milieu poreux (Figure 91).

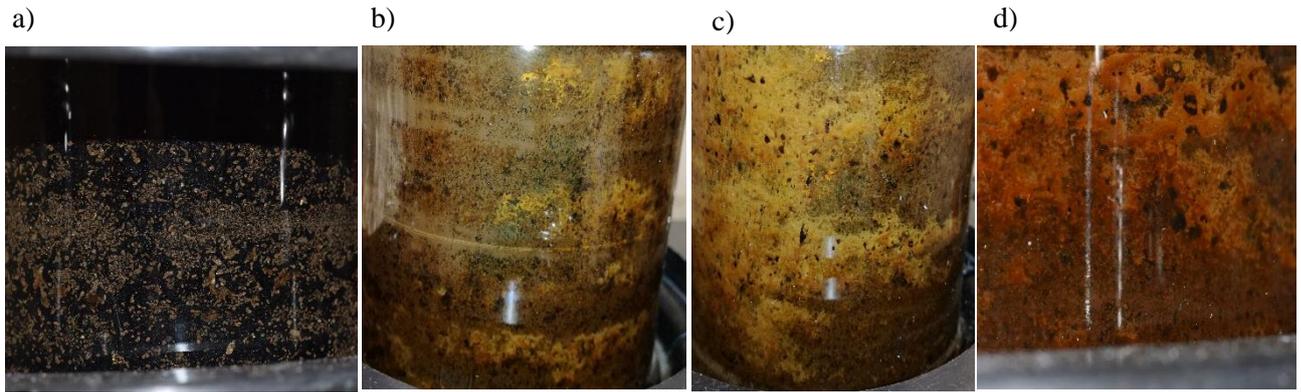


Figure 91 - Photographies d'une colonne prise sous plusieurs angles a) avant oxydation, après injection d'eau chaude, b) et c) deux faces de cette colonne après oxydation par le permanganate, et d) zoom sur la face c) (meilleure qualité d'image)

### 3.3.5. Cas des colonnes traitées par les ferrates

#### 3.3.5.1. Dégradation ou déplacement de la pollution

##### *Oxydation (Ox)*

L'oxydation par les ferrates dans les colonnes de terre s'est montrée particulièrement difficile à mettre en œuvre du fait de colmatages fréquents du cône bas et du milieu poreux. Une grande différence par rapport aux essais sur billes de verre concerne les eaux lixiviées : presque aucune particule ferrique n'est visible à l'œil nu dans les eaux de sortie, et ce tout au long des injections. Quelques filtrations des lixiviats (GF/F - 0,45µm), effectuées à divers temps d'injection, ont montré que sur billes de verre, les particules lixiviées pouvaient représenter entre 0,1 g/L et 19,5 g/L. Avec les expériences sur la terre, les particules récupérées sur filtres représentent entre 0,028 g/L et 1,5 g/L : les floccs ferriques observés sur billes de verre ne semblent pas avoir traversé la terre. Les eaux sont en revanche très colorées, donc certainement chargées en colloïdes et composés dissous. Quelques gouttelettes de phases pures ont été remobilisées à plusieurs occasions, principalement grâce au dégagement gazeux (O<sub>2</sub> formé par dégradation des ferrates) traversant le milieu poreux lors des injections concentrées en ferrates. Le milieu poreux en cours d'oxydation est visiblement bien moins impacté que lors de l'oxydation par le permanganate, l'altération de la terre n'étant visible que sur la première moitié de la colonne (Figure 92). Ces observations mettent en question la réactivité de l'oxydant au sein du milieu poreux, une désactivation dans le cône bas (au contact des floccs ferriques accumulés) est suspectée.

L'évolution de la concentration en COT lixivié indique que seule la première injection de ferrates concentrés semble avoir généré une forte augmentation des teneurs. Les concentrations mesurées sont systématiquement plus élevées que celles obtenues sur billes de verre à des doses de ferrates similaires (le premier maximum pour une injection à 50 g/L étant mesuré à 899 mg/L contre 321 mg/L sur BV, et les pulses suivants entre 100 et 350 mg/L là où les injections sur billes de verre n'augmentaient plus qu'entre 50 et 272 mg/L). Cette augmentation provient certainement d'une remobilisation des composés organiques hors de la colonne selon des mécanismes similaires au permanganate, mais peut également être amplifiée par la mobilisation de phase pure par les bulles de gaz *in situ*, sans oublier le biais dû à la forte concentration en ferrates. Les injections suivantes montrent des teneurs en COT bien moindres, donc un transfert rapidement limité par le colmatage des pores.

A faibles concentrations, le COT décroît jusqu'à rapidement atteindre des valeurs faibles : une stabilisation vers 12,5 ± 1,3 mg/L à 0,5 g/L de ferrates, et une stabilisation du COT à

8,1 ± 1,5 mg/L avec l'injection prolongée à 1 g/L. Ces valeurs sont moindres que celles mesurées après l'injection d'eau chaude mais plus élevées que sur billes de verre (2-3 mg/L), indiquant que l'impact de la terre est présent tout au long de l'expérience.

Les injections d'eau de fin d'expérience sont effectuées à la suite d'une injection à forte concentration, le pic de COT sortant est donc en partie induit par cette injection. Cependant, le nombre de volumes poraux montrant de fortes concentrations en COT est plus important que pour les précédents pulses, un phénomène similaire à celui observé à la fin du traitement par le permanganate est donc suspecté : la remobilisation de colloïdes lors de la chute de la force ionique de l'eau probablement impactés par des phases organiques.

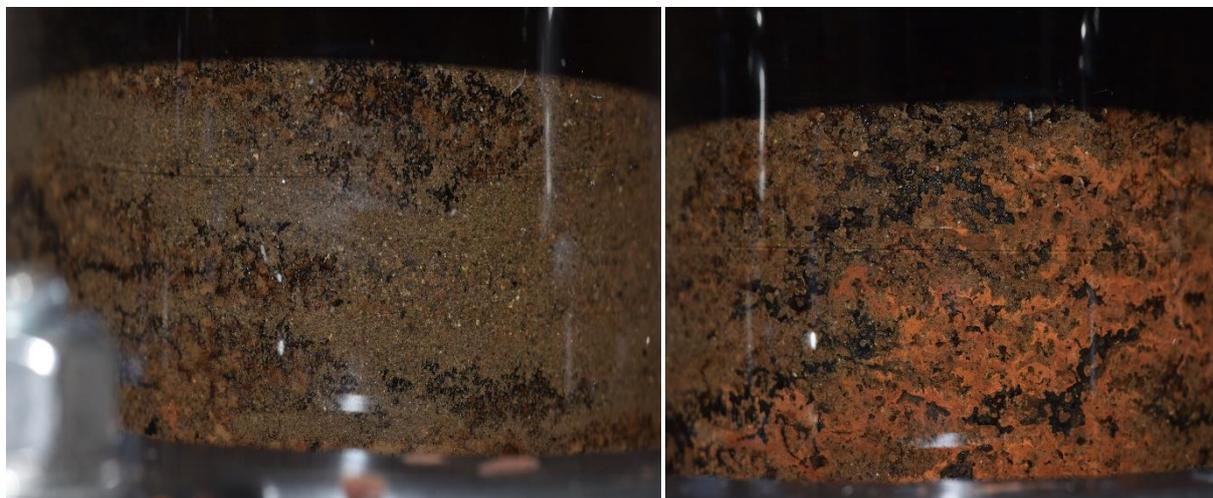
### ***Injection d'eau (FWF)***

La concentration finale obtenue lors des injections d'eau FWF atteint 5,4 ± 0,5 mg/L de COT dans les lixiviats, valeur légèrement inférieure aux résultats après traitement par le permanganate. Des hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette diminution :

(i) une dégradation de la matière organique accessible (matière organique de la terre et pollution anthropique). Les analyses de la fluorescence des lixiviats ne montrent plus le second massif issu de la terre, lors des injections à faible concentration, et ce dès le premier pulse (Figure 84), ni lors des injections d'eau de fin d'expérience. Il est possible que les ferrates aient dégradé ces matières organiques (chute du COT). Leur concentration dans les eaux tomberait alors sous le seuil de détection du spectrofluorimètre, par rapport aux polluants en large excès.

(ii) un épuisement des interfaces eau-DNAPL en composés solubles.

(iii) le triple rôle des précipités : (i) recouvrement des interfaces donc limitation des échanges de composés (diffusion, dispersion), (ii) stabilisation des composés organiques par adsorption sur les particules ferriques précipitées, (iii) le colmatage limitant l'accès à certains pores et le volume d'eau libre dans la colonne.



*Figure 92 - Photographie sous deux angles d'une colonne traitée par les ferrates, présence de chemins préférentiels, dépôts inhomogènes des précipités ferriques.*

Les ratios calculés à partir des analyses GC-MS des extraits des terres après traitements confirme que les colonnes traitées par les ferrates ont subi une perte des HAP de faible poids moléculaire, par oxydation et/ou par solubilisation (peut-être également amplifié par les mouvements des gaz, par volatilisation).

En revanche, les extractions des particules collectées sur les filtres indiquent un ratio HAP (HMW) / HAP (LMW) très élevé (compris entre 2,4 et 3,2) avec des proportions de plus de 65 % en HAP de 4 cycles benzéniques et plus, indiquant une remobilisation particulièrement élevée de HAP de haut poids moléculaire dans les lixiviats.

Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette forte augmentation.

(i) Des colloïdes ou complexants induits par les ferrates : malgré l'absence de floes visibles dans les lixiviats les ferrates libèrent des éléments générant une coloration des eaux. Ces composés peuvent être à l'origine de la remobilisation des phases organiques par adsorption ou autres stabilisations (complexation...) et ainsi favoriser le déplacement de HAP peu solubles.

(ii) Effet dégraissant alcalin : la présence d'ions HO<sup>-</sup> en large excès (sous forme de KOH, pH vers 14 lors de chaque injection chargée en oxydant) va perturber le milieu, une telle charge caustique change probablement les équilibres de stabilisation en phase liquide. Un effet dégraissant alcalin peut avoir lieu, connu dans le traitement des surfaces pour faciliter la remobilisation des corps gras (Euvrard et al., 2017), et pour son effet décapant sur les polymères par hydrolyse des liaisons. Il est possible que cet excès d'ions HO<sup>-</sup> facilite la remobilisation des HAP de haut poids moléculaire.

(iii) Action de l'oxydant : l'équilibre dans le milieu poreux (après oxydation) indique que les HAP de 2-3 cycles benzénique représentent encore plus de 60% des composés totaux, et seulement 21% pour les HAP plus condensés, il y a donc un changement de proportions important lors de la lixiviation, ce qui pourrait indiquer une dégradation préférentielle des HAP de faible poids moléculaire pendant les écoulements, ou éventuellement la formation au cours de l'oxydation de structures condensées.

Les résultats semblent indiquer un important mouvement de composés organiques, conjugué à une action oxydante résultant en une remobilisation de HAP de hauts poids moléculaires.

### **3.3.5.2. Formation de sous-produits lors des traitements d'oxydation**

De façon similaire aux résultats observés sur les billes de verre, les eaux lixiviées lors des injections d'oxydant analysées par spectroscopie de fluorescence 3D ne montrent pas le massif attribué aux CAP-O mais plutôt l'apparition de deux domaines de longueurs d'ondes faisant suite aux injections à fortes concentrations, localisés à [ $\lambda_{Ex} = 255-280 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{Em} = 390-420 \text{ nm}$ ] : Dom1 et à [ $\lambda_{Ex} = 300-330 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{Em} = 395-425 \text{ nm}$ ] : Dom2. Contrairement aux résultats sur billes de verre, les deux plages de longueurs d'ondes émettent systématiquement de façon intense après chaque injection concentrée en ferrates (Figure 84). Comme il a été déduit des essais sur billes de verre, ces domaines correspondent probablement à des composés aromatiques polycycliques de plus haut poids moléculaire remobilisés en forte proportion. Ceci est cohérent avec les résultats précédents (GC-MS). Il semblerait que la présence de la terre et des ferrates concentrés facilite la remobilisation des HAP de haut degré de condensation (ou induit leur formation).

Les injections de ferrates à faible concentration, et les injections d'eau en fin d'expériences montrent une atténuation jusqu'à disparition des massifs Dom1 et Dom2 pour revenir à la signature initiale du DNAPL (signature similaire à celle du naphthalène).

L'analyse GC-MS des particules lixiviées (MOE) indique un enrichissement de certains CAP-O cétones, principalement la 9H-fluorénone, comparé aux proportions du DNAPL initial et des contrôles. Cette augmentation des proportions est loin de rivaliser avec le permanganate, cependant la remobilisation de composés de hauts poids moléculaire amoindri probablement le ratio (Tableau 28).

La présence de ces CAP-O cétones permet d'attester l'activité oxydante des ferrates sur les polluants issus du DNAPL.

L'analyse de la MOE du milieu poreux indique également un enrichissement en CAP-O cétones, signe que les injections d'eau de fin d'expérience n'ont pas été suffisantes pour

remobiliser toutes les cétones formées lors de l'oxydation, probablement stabilisées *in situ* par adsorption sur les nombreux floccs ferriques piégés dans la colonne.

### 3.3.5.3. Séquence 6 : traçage de l'écoulement, courbes de percées et évolution du milieu poreux

*Remarque : Sur la fin des injections d'eau FWF, une nette différence de débit effectif a été observée entre la Col-S-COK-Fe-1 et la Col-S-COK-Fe-2, la seconde étant bien plus affectée par le colmatage. La courbe sur la Col-S-COK-Fe-1 est donc comparable à celle observée avant oxydation (même débit que pour BC1), celle observée pour la Col-S-COK-Fe-2 doit être considérée prudemment.*

A l'inverse des résultats observés sur billes de verre, (pour lesquelles le colmatage des pores par les particules ferriques avait induit une percée plus rapide), les ions bromures sont mesurés dans les lixiviats à partir de 1,2 Vp, une valeur proche de celle mesurée avant oxydation (1,06 Vp), (un retard est observé pour la Col-S-COK-Fe-2, probablement dû aux modifications de débit en début des injections, le reste de la courbe est relativement parallèle à celle de la Col-S-COK-Fe-1). La courbe ascendante en ions bromures ne semble pas indiquer de différence majeure avec celle obtenue avant oxydation, la pente en début de courbe (linéaire) est légèrement moindre :  $y = 0,37 x$  contre  $0,46 x$  avant oxydation. La forme de la courbe est en revanche plus aplaniée, avec un écart par rapport aux valeurs de BC1 allant de 8,1% à 13,7% pour la courbe ascendante, et de 9,0% à 19,7% pour la courbe descendante. La courbe décroissante montre un étalement de la diminution du traceur sur probablement le double de volume que nécessaire avant oxydation (sans effet de trainée, fin de courbe non mesurée). L'oxydation par le permanganate a généré une évolution inverse : la pente est montée à  $0,75 x$ . Le faible colmatage généré par les particules de  $MnO_2$  n'a donc pas le même effet que celui induit par les  $Fe(OH)_3$ .

Plusieurs phénomènes agissent simultanément. En effet, en observant la répartition des précipités ferriques (Figure 86), il semblerait que peu de pores aient été colmatés par les  $Fe(OH)_3$  formés au cours de l'oxydation, l'essentiel du lit de particules ferrique s'étant amassé à l'entrée de la colonne, en poussant et comprimant la terre par effet piston et réduisant ainsi le volume poral de la terre. Les courbes de percée sont probablement altérées par la présence de deux lits de particules différents. De plus, de façon similaire aux observations sur billes de verre la formation de précipités ferriques génère des phénomènes d'adsorption du  $Br^-$  qui augmentent la diffusion du traceur et ralentissent sa progression au travers du milieu poreux (Appelo and Postma, 1999). Si ces changements ne semblent que peu modifier la courbe ascendante, le lit de particules ferrique doit limiter l'épuisement des ions et augmenter le nombre de Vp nécessaires à la courbe descendante. La forme de la courbe en revanche semble suivre le modèle linéaire de l'écoulement non Fickien comme observé précédemment sur la terre et pour les autres colonnes (si une trainée n'apparaît pas en fin de diminution).

## 3.4. Conclusions des tests colonnes sur la terre S-COK

À la suite des essais sur billes de verre, l'impact de la fine granulométrie et de la composition (minéralogique comme organique) de la terre S-COK sur les séquences de traitement a été évaluée. La faisabilité des oxydations du DNAPL par le permanganate et les ferrates a particulièrement été ciblée en rapport aux limitations observées sur billes de verre.

Lors de l'étape de Drainage-imbibition, des chemins préférentiels sont empruntés par le DNAPL formant une répartition pendulaire et très hétérogène de la pollution, conduisant à une rétention de  $32 \pm 7$  g de DNAPL dans le montage (contre  $24 \pm 10$  g sur billes de verre).

La répétabilité des mesures obtenues dans les lixiviats au cours des séquences valide le comportement similaire des répliques vis-à-vis des écoulements et de la qualité des eaux éluées.

L'injection d'eau chaude avec débits variables a montré une évolution similaire à celle observée sur BV, avec des concentrations plus importantes en COT et CIT dans les lixiviats. Les premières eaux éluées présentent une teneur élevée (COT) et signature (SF3D) en composés organiques dues à la remobilisation d'éléments organiques issus de la terre, probablement induite par son assèchement préalable et la destruction d'agrégats. COT et fluorescence diminuent rapidement au fil des écoulements d'eau chaude. Le degré d'aromaticité (SUVA) et les teneurs en COT dans les lixiviats augmentent parallèlement à la température et aux débits. A la fin de ces injections (HWF), les composés organiques restants dans la colonne indiquent une diminution des HAP de faible poids moléculaire, remobilisés préférentiellement.

Les courbes de percées obtenues avant oxydation (BC1) dévoilent un écoulement non Fickien au sein du milieu poreux, probablement dû à la variabilité de granulométrie de la terre, qui semble combinée d'une exclusion ionique des ions bromures.

Les éléments organiques et inorganiques issus du sol réagissent avec les oxydants, ce qui a été particulièrement flagrant lors des oxydations par le **permanganate**, dont les premières traces dans les effluents n'ont été observées qu'après de nombreux volumes poraux d'injections continues (contre seulement 2 Vp sur billes de verre). L'oxydation préférentielle des composés organiques de la terre augmente la quantité de COT lixivié (résidu d'oxydation), mais semble également favoriser la remobilisation des HAP et leur oxydation (augmentation des proportions de CAP-O dans les lixiviats). Les injections continues d'oxydant épuisent le milieu des composés facilement oxydables, et les étapes de *stop and flow* permettent de donner plus de temps à la réaction (diffusion de l'oxydant, et dissolution des composés oxydables). Finalement, la reprise des injections continues à fortes teneurs en permanganate résulte en un comportement similaire à celui observé sur billes de verre, avec une faible activité de l'oxydant sur les pollutions présentes dans le milieu poreux. Ces réactions sont, comme pour les billes de verre, probablement limitées par les phénomènes de dissolution/diffusion de la pollution à cause d'un épuisement des composés solubles en surface des billes de DNAPL et un recouvrement progressif des interfaces par les précipités de  $MnO_2$ .

Les oxydations par **les ferrates** ont également montré quelques changements, le principal étant l'obstruction des pores et la rétention totale des floccs ferriques exercée par la terre, seuls les colloïdes et composés solubles ont été observés dans les lixiviats. Les injections de ferrates concentrés montrent effectivement que seule la première injection à 50 g/L permet d'atteindre de fortes concentrations de COT dans les lixiviats, les pulses suivants indiquent une circulation limitée des composés. De plus, les HAP remobilisés dans les lixiviats sont systématiquement enrichis en HAP de haut poids moléculaire. Les injections concentrées de ferrates semblent interagir avec la terre pour favoriser la remobilisation (ou la formation) de composés de plus haut poids moléculaire. Les signatures obtenues en spectroscopie de fluorescence confirment l'apparition des deux massifs intenses (représentatifs de composés aromatiques de plus fort degré de condensation) après chaque pulse, et ce malgré le colmatage de plus en plus marqué du milieu poreux.

L'apparition (analyse GC-MS) de CAP-O cétones dans les lixiviats tout au long des injections, et leur enrichissement au sein du milieu poreux présentent des proportions plus

importantes que sur billes de verre, semblant corroborer l'hypothèse d'une meilleure oxydation des HAP en présence de la terre.

Les injections d'eau de fin d'expériences (FWF) voient apparaître le même "effet rebond" du COT lors de la chute de la force ionique des eaux, probablement dû à la remobilisation de CAP adsorbés sur les colloïdes (issus de la terre et des précipités formés). Les matrices d'excitation/émission obtenues en spectroscopie de fluorescence confirment la disparition du signal issu de la terre, et une signature toujours dominée par le naphthalène du DNAPL initial.

Les courbes de percée après oxydation (BC2) semblent témoigner d'une légère diminution du volume poral pour le permanganate due aux nombreux précipités formés au cours de l'oxydation, et d'une augmentation de la diffusivité dans les colonnes traitées par les ferrates dû à l'amas de particules ferriques dans les premiers centimètres de la colonne.

Le protocole mis en place avait pour objectif d'observer la réponse des traitements et de la terre à certaines mises en situations, d'un point de vue de l'oxydation du DNAPL, des sous-produits éventuels, mais également de l'évolution des écoulements. La présence de la terre semble induire des réactions chimiques, consommant les oxydants mais semblant également favoriser la réaction et la remobilisation des CAP. Les proportions de CAP-O (cétones, et autres) se sont révélées plus intenses, tant dans les lixiviats que dans le milieu poreux après traitements. Les précipités formés, plus nombreux pour le permanganate, ont induit des limitations de mise en contact oxydant-polluant et une réduction de porosité avec limitation de l'écoulement, mais l'impact le plus important est observé dans le cas des ferrates où les nombreux précipités ferriques ont instantanément colmaté le montage, tassant le lit de terre par apparition d'un lit de particules ferriques peu introduites dans les pores fins du sol. L'oxydation à forte concentration par les ferrates ne semble donc pas adaptée aux sols de fines granulométries, leur apport en précipités pouvant induire des colmatages, des fracturations (à plus fortes pression) ou encore le gonflement du volume de terre.

## 4. Conclusion générale des essais colonnes

L'objectif principal des tests en colonne était d'observer et comprendre le comportement des ferrates lors de leur application pour un traitement oxydant par injection au travers d'un milieu poreux pollué par du DNAPL. La dégradation des CAP, la formation de CAP-Oxygénés, ainsi que l'évolution de la qualité des lixiviats et des écoulements suite à la formation de gaz et de précipités *in situ* ont ainsi été étudiés.

Le permanganate a été choisi comme oxydant de référence, au vu des résultats des essais batch, ayant suggéré un mécanisme réactionnel (oxydo-réducteur) similaire aux ferrates avec génération de sous-produits oxygénés CAP-O cétones. C'est également le seul autre oxydant à former des précipités. Ces essais ont donc également permis d'observer le comportement du permanganate lors d'une injection dynamique, et tester la propagation des CAP-O formés sous différentes conditions opératoires.

Une dégradation quantitative n'est pas recherchée à ce stade, l'objectif étant plutôt de mesurer la qualité du milieu lorsque l'oxydant est présent en quantité limitante (vis-à-vis d'une oxydation totale), condition fréquente dans un sol fortement impacté par des phases organiques pures. Les essais se sont donc déroulés avec 35% d'une DSO.

Deux séries de colonnes ont été réalisées pour chaque oxydant, ainsi que deux contrôles (injection d'eau WS), stoppés après les injections d'eau chaude pour estimer l'état initial avant oxydation. La première série est effectuée sur billes de verre pour étudier l'oxydation du DNAPL dans un milieu homogène, simple, sans interactions chimiques ni complexités hydrologiques. Les essais ont ensuite été réitérés en présence de la terre du site pilote (S-COK) pour cette fois tenir compte des perturbations induites par le sol : tant d'un point de vue de sa composition que de sa granulométrie, et pouvoir observer la faisabilité du traitement.

Ainsi, six séquences se sont succédées lors de ces expériences : le dopage du milieu par drainage imbibition, un premier traitement par injection d'eau chaude, l'injection à température ambiante (20-25 °C) d'un traceur pour déterminer les courbes de percées, suivie de l'étape d'oxydation par le permanganate ou les ferrates, puis une injection d'eau à température ambiante, pour conclure sur une nouvelle mesure des courbes de percée. Les colonnes sont ensuite extraites pour analyser l'évolution qualitative du DNAPL restant dans le milieu.

Trois choix expérimentaux ont été pris pour correspondre au mieux à des situations terrain :

(i) le dopage par drainage-imbibition induit une pollution résiduelle importante, de l'ordre de  $8.4 \pm 1.8 \text{ \%}_{\text{vol}}$  au sein du lit de BV (valeur non mesurable pour la terre, mais proportion totale de DNAPL résiduel similaire), répartie selon des gouttes de phases pures de DNAPL insulaires (BV) ou pendulaires (S-COK) de différentes tailles et dispersées de façon hétérogène au sein du milieu poreux, similaire à une répartition dans un aquifère

(ii) le débit des injections continues (100 mL/h soit  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ ) correspond à la limite basse de transmissivité de l'aquifère ( $10^{-5}$  à  $10^{-3} \text{ m/s}$ ), et les vitesses de pore appliquées en colonne (environ  $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ ) sont proches de celles mesurées sur site (de l'ordre de  $9 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ ).

(iii) la conductivité imposée à 1 500  $\mu\text{S/cm}$  est représentative de la force ionique moyenne mesurée dans les prélèvements piézométriques sur site (1 446  $\mu\text{S/cm}$ ), de même que le choix du sulfate de magnésium en respect du fort taux de sulfates des eaux de nappe au droit du site.

La première étape de lavage par injection d'eau chaude veut imiter l'action d'un pompage des phases pures de goudron par soutien thermique, action précédent le traitement chimique sur site dans le projet BIOXYVAL. Cette étape a permis notamment de valider la répétabilité des répliques sur les mesures des lixiviats malgré de grands écarts en quantité de DNAPL résiduaire.

L'augmentation de l'indice SUVA au cours de cette étape indique un épuisement progressif en composés de faible poids moléculaire et faible degré de condensation, confirmée par l'enrichissement de HAP de haut poids moléculaire dans la MOE récupérée du milieu poreux.

Les résultats obtenus lors de l'oxydation par le permanganate mettent en évidence une réaction oxydante limitée en flux dynamique, particulièrement sur billes de verre, par plusieurs facteurs : (i) la dissolution de plus en plus lente des CAP solubles (appauvrissement des interfaces et formation probable d'une couche semi-rigide en surface des billes de DNAPL) au fil des volumes injectés, combiné à (ii) une dégradation relativement lente par le permanganate des structures stables des CAP (temps de contact insuffisant), mais également (iii) la formation au cours de l'oxydation de précipités de  $MnO_2$  qui se déposent en surface des billes de DNAPL (au plus proche des zones polluées) limitant peu à peu la diffusion des polluants dans le milieu aqueux. Le débit imposé est peu adapté à l'oxydation par le permanganate.

Pour les colonnes S-COK, l'apport de matières organiques de la terre ainsi que certains minéraux/métaux génèrent une forte et rapide consommation du permanganate, preuve de la dégradation préférentielle de structures moléculaires facilement oxydables (en comparaison aux CAP). Ces réactions semblent néanmoins favoriser la remobilisation des HAP et leur dégradation (proportion de CAP-O formés dans les lixiviats et le milieu poreux supérieure aux résultats sur BV). Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer cette observation : (i) formation potentielle de surfactants au cours des réactions d'oxydation de la matière organique, (ii) impact de la granulométrie fine du sol augmentant les surfaces d'échange ainsi que (iii) la remobilisation de CAP adsorbés sur des colloïdes. Les périodes de stop and flow permettent une consommation plus importante de l'oxydant et l'apparition de sous-produits de dégradation des HAP. Cependant, lorsque la matière organique accessible est consommée, le milieu revient à un comportement similaire au traitement sur billes de verre avec une activité minimale de l'oxydant au sein du milieu poreux, indiquant l'apparition des mêmes limitations. Ces oxydations mettent en évidence que malgré la présence de permanganate en excès dans les eaux de lixiviation, il est possible d'y mesurer de nombreux CAP-O différents (cétones, aldéhydes, alcools, anhydrides, composés mixtes CAP-N-S-O...), avec une prédominance de la 9H-fluorénone, comme principal sous-produit d'oxydation des CAP.

Les ferrates, en revanche, réagissent très rapidement et ne sont jamais mesurés dans les eaux lixiviées. Leur injection induit une forte remobilisation des phases pures de DNAPL par déplacement physique à l'aide des bulles de gaz ( $O_2$ ) et de colloïdes ferriques (S-COK), voire même des particules de  $Fe(OH)_3$  (BV) formées *in situ*. Lorsque les floccs ferriques traversent le milieu poreux, les CAP des lixiviats sont séparés de la phase aqueuse ( $COD \ll COT$ ) par adsorption, coagulation et précipitation des  $Fe(OH)_3$ . Sur billes de verre, le milieu poreux est graduellement colmaté lors des injections concentrées en oxydant, mais la circulation à moindre concentration permet un désengorgement partiel des pores. En revanche, sur la terre S-COK, les précipités ferriques ne traversent pas la porosité et colmatent fortement les colonnes en s'agglomérant à l'entrée de la terre. Une remobilisation particulièrement élevée en HAP de haut poids moléculaire est observée dans les lixiviats lors des oxydations dans la terre, probablement grâce à plusieurs effets combinés.

Des sous-produits oxygénés CAP-O sont détectés malgré la présence des phases pures de DNAPL remobilisées, notamment la 9H-fluorénone, dont les proportions sont plus importantes en présence de la terre que pour les BV, signe d'une meilleure réactivité de l'oxydant vis-à-vis des HAP (de façon similaire au permanganate).

Les injections d'eau en fin d'expériences (FWF) ont permis d'identifier un effet "rebond" (augmentation de la teneur en COT, composé de CAP de hauts poids moléculaires) faisant suite

à la chute rapide de la force ionique du milieu lors de l'arrêt des injections d'oxydant. Cet abaissement permet une remobilisation de colloïdes transportant probablement des CAP adsorbés hors de la colonne. Les teneurs (COT) diminuent ensuite vers un équilibre de dissolution des polluants restants, dont le seuil a été modifié par l'action des oxydants.

Les écoulements au sein du milieu poreux (courbes de percées) sont également modifiés par l'apparition de précipités (ferriques ou  $MnO_2$ ) au sein des porosités, limitant le volume d'eau libre et augmentant les phénomènes de diffusion (surtout dans le cas du traitement par les ferrates), induisant des interactions (adsorption ou rétention ponctuelle dans l'eau immobile du milieu) ralentissant les mouvements d'ions. La terre semble induire un écoulement non Fickien (granulométrie variable) et une potentielle exclusion anionique (charge de surface négative).

Pour conclure, ces expériences ont permis de mettre en évidence certains verrous de l'activité oxydante du permanganate et des ferrates lors d'injections en flux dynamique. Le permanganate, pourtant prometteur lors des essais batch, montre une activité limitée et dépendante d'une mise en contact prolongée avec la pollution. Les ferrates réagissent rapidement mais induisent également une remobilisation importante de phase pure et de polluants sorbés, ainsi qu'un colmatage plus ou moins prononcé selon la granulométrie de la matrice, comme suspecté.

Les CAP-O formés sont retrouvés dans les lixiviats à un débit d'injection proche des valeurs basses des vitesses d'écoulement des eaux de l'aquifère, même en présence d'un excès de permanganate dans les eaux. Il est probable que le traitement par ces deux oxydants génère un déplacement de sous-produits d'oxydations et de polluants adsorbés dans les eaux de l'aquifère en cas de traitement *in situ*.

Les expériences ont également mis en évidence de nombreuses limitations analytiques autour du suivi de la qualité des eaux lixiviées (analyse GC-MS impossible en phase aqueuse en présence d'oxydant, phénomènes d'extinction lors des mesures UV ou par spectrofluorimétrie...). L'analyse des CAP en phase aqueuse (avant oxydation et pendant en neutralisant l'oxydant) apporterait une vision plus précise des phénomènes mis en œuvre, mais demande un temps de développement important (Boulangé, 2017) non disponible lors de ces essais.

L'observation du milieu poreux après oxydation a été tentée, mais les résultats des analyses tomographique par absorption des rayons X (Annexe 2) n'ont pas présenté une résolution suffisante, et des essais effectués pour des analyses par Microscopie Electronique à Balayage n'ont pu être aboutis suite à des difficultés techniques liés à la forte teneur organique. Une perspective pourrait être de se tourner vers des techniques de microscopie confocale, qui peut être couplée à la fluorescence induite par les composés aromatiques du DNAPL.

Au vu de ces résultats, pour une application du permanganate ou des ferrates sur site il serait recommandé d'effectuer des injections séquentielles à faible concentration avec un système de récupération des effluents par '*pump and treat*' pour canaliser les sous-produits formés et phases pures remobilisées. Néanmoins la question d'une viabilité économique se pose.



## CHAPITRE V : Discussion générale



# 1. Introduction

Ce travail de thèse a été initié dans le cadre du projet de recherche BIOXYVAL, visant à améliorer la gestion et le traitement de sites complexes dont la pollution est très majoritairement de nature organique. Le site atelier de ce projet est une ancienne cokerie, dont le sous-sol et notamment la nappe sont pollués par des goudrons et du DNAPL. Ces phases organiques pures sont constituées de nombreux HAP et CAP présentant des structures plus ou moins condensées. Cette thèse s'intéresse en particulier au traitement du DNAPL résiduel dans l'aquifère (après pompage par soutien thermique) par oxydation chimique *in situ*.

Les essais de faisabilité technique ont été menés au laboratoire à deux échelles : celle du batch, système clos en conditions de mise en contact oxydant-polluant optimales, et celle de la colonne, système d'injection dynamique au travers d'un milieu poreux. Ces essais ont mis en évidence de nombreux verrous, discutés dans ce chapitre, permettant d'anticiper quelques-unes des difficultés d'une application terrain.

Ce chapitre vient également questionner et débattre différentes hypothèses et propositions de traitement qui pourraient être en adéquation avec le site pilote.

## 2. Verrous identifiés par les essais à l'échelle du laboratoire

### 2.1. Résultats Batch vs. Colonne

La première observation résultant des expérimentations effectuées lors de cette thèse est la divergence des résultats obtenus selon l'échelle et surtout le mode d'application des traitements oxydants.

Le format batch permet la réalisation des oxydations dans des conditions favorisées en facilitant la mise en contact des réactifs à l'aide (i) d'un ratio liquide/solide élevé ( $L/S = 12,5$  mL/g, soit 50 mL d'eau pour 4 g de solide) permettant un volume disponible important pour la solubilisation de composés et (ii) d'une agitation continue permettant un renouvellement constant des surfaces et une homogénéisation rapide du milieu. Combiné à une oxydation, ce dispositif permet de déplacer les équilibres<sup>5</sup> de réaction et de dissolution par la disparition continue des composés lors des réactions.

Les injections en colonne en revanche montrent des limitations d'ordre physique : le ratio  $L/S$  est bien plus faible (0,21 mL/g pour les billes de verre, 0,27 mL/g pour la terre, soit un volume poral de 70,3 mL (BV) et 83,2 mL (S-COK) pour respectivement 337 et 307 g de solide) ce qui limite par conséquent le volume disponible pour les réactions d'oxydation, ainsi que le contact avec les polluants (notamment via une quantité moindre de composés dissous). Les équilibres en solution sont plus rapidement atteints. Les interfaces DNAPL/eau s'appauvrissent en composés solubles au fur et à mesure, favorisant la formation de films de passivation limitant les transferts. Les éventuels dépôts de précipités (oxydes de manganèse, oxy-hydroxydes de fer) recouvrent ces surfaces et colmatent les porosités : la circulation d'eau libre tend donc à diminuer, générant des zones d'eau stagnante où seuls les mouvements de diffusion permettent un renouvellement des réactifs (oxydant). A cela s'ajoutent les zones initialement occluses par le caractère hydrophobe de la pollution, ou les phénomènes d'encapsulation ou absorption au sein d'un sol. Ce milieu est par essence hétérogène, et la réactivité globale est ralentie par ces divers processus.

---

<sup>5</sup> Le déplacement d'équilibre est un phénomène thermodynamique caractérisé par la modification d'un paramètre induisant, dans le même système physico-chimique que l'état initial, une évolution vers un nouvel état d'équilibre.

Ces différences fondamentales ont un impact sur le déroulement et de fait l'efficacité de la dégradation par oxydation. Les deux expériences ne vont pas répondre aux mêmes questions. Les essais en batch renseigneront sur l'efficacité d'un oxydant sur un type de pollution en termes de mécanismes, alors que les essais en colonnes permettront de tenir compte des aspects disponibilité des composés, mise en contact avec l'oxydant et cinétique de la réaction. Ainsi, les conclusions issues d'essais en batch ne seront pas transposables directement à des techniques d'injection *in situ*, alors que les observations des injections en colonne peuvent s'en approcher d'un point de vue physico-chimique. En revanche, dans le contexte de l'application d'un procédé de *soil mixing*, les résultats issus des expériences batch peuvent être considérés comme extrapolables.

## 2.2. Le DNAPL : un verrou à lui seul !

La composition du DNAPL du site de l'ancienne cokerie induit trois contraintes principales.

La première, mise en évidence lors des essais laboratoires, n'a pas de conséquence négative sur l'oxydation, mais génère des incertitudes de mesures qui ont nécessité des adaptations du protocole : il s'agit de la volatilité des composés de faible poids moléculaire du DNAPL. Ce verrou est à l'origine des difficultés rencontrées pour quantifier l'efficacité des opérations de traitement lors des essais batch et colonne. Son impact peut néanmoins dépasser les limites du laboratoire, et être à l'origine d'une certaine disparité de mesures lors des diagnostics sur site. Cette information prévient également sur les risques de volatilisation et d'émanation de gaz issus de la pollution induisant de fortes odeurs au cours des traitements (notamment lors du chauffage du sol, ou encore si du gaz est formé *in situ* au cours de l'oxydation).

La seconde contrainte est en lien avec la composition fortement aromatique du goudron qui induit une mise en œuvre difficile du traitement par oxydation et une faisabilité économique incertaine. En effet, la pollution est constituée de composés aromatiques condensés, des structures moléculaires stables et riches en carbones, qui sont très "oxydo-phages". La dose d'oxydant à injecter sera de fait plus importante que pour des DNAPL issus de solvants chlorés (molécules de plus faible poids moléculaire). En fonction du DNAPL résiduaire à traiter, la minéralisation totale de ces molécules fortement aromatiques peut être difficile, car elle nécessiterait une quantité très importante d'oxydant. L'application d'une oxydation partielle couplée au déploiement d'une technique de biodégradation (choix de techniques compatibles, par exemple faible modification du pH, de la force ionique) pourrait être utilisée pour poursuivre la dégradation des résidus. Une telle association serait judicieuse, mais doit être dosée avec soin pour que l'oxydation dépasse l'ouverture des cycles benzéniques (et ainsi limiter la formation de CAP-O). Cette perspective n'est cependant pas adaptée à tous les oxydants.

La troisième contrainte provient du caractère hydrophobe des composés aromatiques du DNAPL, limitant leur dissolution en phase aqueuse où se déroule principalement l'oxydation chimique. Les réactions seront donc limitées par les équilibres d'échange et de transferts depuis les phases pures vers l'oxydant auxquelles s'ajoutent également les liens qui peuvent être forts (adsorption) entre la matrice sol et le DNAPL diminuant la disponibilité des contaminants ainsi que les phénomènes d'encapsulation/rétention des polluants.

Au-delà de la composition du DNAPL, le verrou primordial pour le choix d'une technique d'oxydation, ou non, est sa quantité résiduaire à traiter. Comme annoncé ci-avant, le DNAPL de cokerie est un polluant très "oxydo-phage", les quantités d'oxydant à appliquer pour le dégrader, même partiellement, sont élevées et induisent inévitablement un coût important.

## 2.3. Les différents oxydants : avantages vs. limitations

Cette thèse a débuté sur plusieurs séries d'essais en conditions batch pour évaluer un panel d'oxydants différents dans des conditions optimales et facilement comparables. Les choix expérimentaux des essais en colonne, quant à eux, se veulent plus proches des conditions terrain. Les différents oxydants, quelles que soient les conditions d'application, ont montré des comportements spécifiques qui vont être brièvement discutés.

### 2.3.1. Le permanganate

Le permanganate, très prometteur en termes de dégradation du DNAPL en considérant les résultats des essais en condition batch, s'avère finalement inadéquat pour un traitement par injection continue au travers d'un milieu poreux fortement impacté par le DNAPL. En effet, en condition dynamique (colonne), la dégradation des CAP s'est avérée limitée pour la durée de traitement (temps de séjour du traceur dans la colonne lors des injections continues de l'ordre de 73 à 82 minutes, l'oxydant peut être ralenti par son interaction avec le milieu, ou non) suggérant un temps de contact insuffisant. Or, le débit d'injection a été choisi pour être du même ordre de grandeur que le débit de la nappe, mesurée sur le site atelier (vitesse de pore similaires,  $2,0 \cdot 10^{-5}$  m/s dans les colonnes pour  $9 \cdot 10^{-5}$  m/s dans l'aquifère), ce qui signifie que l'oxydant n'aurait certainement pas le temps nécessaire pour réagir avec le DNAPL en cours et après injection *in situ*. Le manque de réactivité face au DNAPL provient essentiellement de limitations de mise en contact oxydant-polluant en phase aqueuse dues à la faible solubilité des CAP, à l'épuisement de l'interface DNAPL-eau en composés solubles conduisant à la formation d'un film de passivation, mais également à cause de la formation de précipités de  $MnO_2$  recouvrant probablement les interfaces. De plus, la réaction avec la matière organique de la terre (hors DNAPL), induit également une surconsommation de l'oxydant. Cependant, la présence de la terre semble également favoriser la dégradation des CAP en parallèle de cette surconsommation en oxydant.

Enfin, un verrou issu de l'oxydation, également mis en lumière lors des tests en batch concerne la formation de sous-produits oxygénés CAP-O, plus solubles dans l'eau et pour certains plus toxiques que les HAP-parents. Même en présence d'un excès d'oxydant dans l'eau, les lixiviats des essais en colonne témoignent de la présence de nombreux CAP-O, signe que le permanganate n'a pas eu suffisamment de temps pour réagir.

Un traitement d'oxydation avec une forte concentration en permanganate (solution à 40%, dosage total appliqué  $2 \text{ DSO}_{\text{MOE}} = 20 \text{ DSO}_{\text{HAP}}$ ) a été appliqué en parcelles lysimétriques ( $2,4 \text{ m}^3$ ) sur la terre contaminée de la zone vadose du site pilote dans le cadre du projet BIOXYVAL (Ranc, 2017). Un fort volume de la solution de permanganate (un tiers du volume poral) a été injecté à six reprises espacées de 3-4 jours dans la parcelle, vanne d'évacuation close. Après vingt-quatre heures (temps de contact), la solution oxydante contenue dans la terre et le lit de sable sous-jacent est évacuée par l'ouverture du drain à la base des parcelles. Ces expérimentations ont donné de bons abattements des 16 HAP (78-82%) et ce sans brassage de la terre avec néanmoins la formation de CAP-O au cours de l'oxydation. Leur concentration diminue progressivement avec l'avancée du traitement mais est toujours détectée à l'issue de la série d'injections.

Bien entendu, une comparaison directe ne peut être faite entre traitement de la zone vadose et de la zone saturée, ainsi qu'entre goudron résiduaire de la zone vadose (constitué principalement de HAP de plus haut poids moléculaire, pour lesquels le permanganate a pu se montrer plus efficace (Forsey et al., 2010)) et le DNAPL sous forme de poches de phases pures

(HAP principalement de faible poids moléculaire) présent à la base de l'aquifère. De plus, l'aquifère étant saturé d'eau, la diffusion du permanganate dans l'intégralité des porosités est simplifiée (continuum d'eau), contrairement à la zone vadose où le vecteur eau est partiellement manquant et certains pores, remplis d'air, inatteignables.

Au vu des résultats obtenus en batch et colonne, ainsi que de la comparaison à la bibliographie, la technique qui semblerait la plus adaptée pour une application du permanganate à une échelle pilote en condition saturée serait le *soil mixing*, permettant d'améliorer le contact entre oxydant et polluants et ainsi d'aller au-delà des premières étapes d'oxydation conduisant à la formation des sous-produits CAP-O, vers une minéralisation totale.

### 2.3.2. Les ferrates

Contrairement au permanganate, les ferrates utilisés à forte concentration (i.e. >50 mg/L) semblent réagir trop rapidement pour les débits mis en œuvre lors des essais colonne. Leur application nécessiterait donc une adaptation du protocole d'injection pour limiter l'instabilité de la solution injectée. Pour cela, il serait nécessaire de travailler avec des solutions de ferrates de plus faibles concentrations (< 0,5 g/L) induisant des contraintes de mise en œuvre comme notamment (i) de plus grands volumes à injecter (pour une même DSO) (ii) et un temps de traitement prolongé sur site.

Cependant, le principal verrou lié à l'utilisation des ferrates (d'un point de vue opérationnel) vient de la formation de nombreux précipités ferriques, qui induisent le colmatage de la porosité et limitent les écoulements, générant une forte augmentation de la pression et un risque de fissuration du sol. Il serait intéressant d'évaluer l'amélioration induite par une stabilisation du fer sous forme de nanoparticules ou colloïdes, ou encore sous forme de ligands, qui permettrait de limiter ces effets de colmatage.

Une autre conséquence de l'utilisation des ferrates est la formation importante de gaz *in situ* induisant (i) une perturbation des écoulements d'eau, (ii) une remobilisation de gouttelettes de phases pures de DNAPL, et un entrainement potentiel d'une phase gazeuse contenant les composés les plus volatils hérités du DNAPL, ce qui peut favoriser une dispersion verticale des polluants dans le sol (Chong and Mayer, 2017). Néanmoins, ce phénomène peut éventuellement être valorisé (i) si le déplacement de gaz est canalisé comme c'est le cas pour le système d'*air sparging*, et (ii) si les phases pures remobilisées, extraites du sol par pompage.

Les ferrates semblent également générer la formation de CAP-O, bien visibles dans les essais en condition batch. Néanmoins, leur détection dans les lixiviats des essais colonne est partiellement masquée par la forte signature organique (HAP-CAP) héritée des phases pures de DNAPL remobilisées.

Enfin, les ferrates engendrent une forte augmentation du pH, ce qui peut également représenter un verrou lors d'une application terrain. Bien que potentiellement moins problématique qu'une acidification vis-à-vis d'une terre riche en métaux, une augmentation importante de pH est délétère pour les micro-organismes et un excès de base risque de modifier les équilibres de l'encaissant (précipitation des cations métalliques, hydrolyse des phases organiques (DNAPL ou matières organiques) hydrophobes...).

### 2.3.3. Les autres oxydants

L'étude des autres oxydants testés en batch n'a pas pu être poursuivie en colonnes, faute de temps, mais il apparaît clairement que leur mise en œuvre présente également des verrous.

Les réactions de type Fenton, par exemple, sont limitées par l'efficacité de l'activation du peroxyde d'hydrogène par le catalyseur ( $\text{Fe}^{2+}$  en milieu acide, ou  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans un solide ou stabilisé à pH neutre). La composition minéralogique de la terre peut alors s'avérer être un verrou ou un avantage. Celle du site pilote contient de nombreux carbonates qui limitent l'abaissement du pH (et demanderaient l'ajout d'acides en grande quantité) et peuvent piéger les radicaux formés. Une baisse du pH induirait également la mobilisation de nombreux métaux toxiques présents dans la terre. Un Fenton classique n'est donc pas recommandé, mais l'application de peroxyde d'hydrogène est quant à elle plutôt respectueuse de l'environnement, et son action oxydante ne limite pas ou très peu la recolonisation des micro-organismes dans le sol traité, contrairement aux autres oxydants (Liao et al., 2019), une activation de Fenton-like serait donc intéressante.

La présence de formes ferriques et ferreuses dans la terre peut favoriser une catalyse induite de type Fenton-like, bien que ceci n'ait pas été observé dans les essais en batch de cette étude, malgré la présence de minéraux ferrifères (goethite, ferrihydrite...) dans la terre.

Les applications des réactions de Fenton en condition colonne, décrites dans la littérature, pointent les mêmes limitations. Un travail important doit donc être fait (i) pour équilibrer la concentration en oxydant et en catalyseur de sorte à favoriser l'activation du peroxyde d'hydrogène, en tenant compte notamment de la présence de certains pièges à radicaux dans les sols (argiles, carbonates...) et (ii) pour améliorer l'efficacité du traitement dans le cas d'une faible disponibilité des contaminants (Lemaire et al., 2013b; Palmroth et al., 2006; Usman et al., 2013; Venny et al., 2012c).

Le persulfate activé représente, selon les résultats des essais en condition batch, une option intéressante pour le traitement du site pilote. En effet, le pouvoir tampon de la terre permettrait de limiter partiellement la chute du pH induite par l'oxydant. Cependant, les ions bicarbonates peuvent piéger les radicaux formés et donc induire une plus forte dose d'oxydant à appliquer. Le chauffage du sol, appliqué préalablement à l'oxydation lors du pompage des phases pures par soutien thermique, peut être mis à profit pour catalyser le persulfate. Cette activation thermique peut être remplacée par une activation alcaline du persulfate, permettant ainsi de contrecarrer la problématique d'acidification. De plus, lors des essais en batch, le traitement au persulfate n'a pas généré de sous-produits oxygénés (mécanisme radicalaire). Cette solution de traitement serait donc à réaliser en conditions colonnes pour évaluer le comportement et l'efficacité du persulfate activé.

Néanmoins, la production de sulfates en grande quantité peut être un verrou notamment d'un point de vue de la législation, puisque qu'il est préconisé de limiter les teneurs en sulfates sous 250 mg/L dans les eaux souterraines (Simonnot and Croze, 2012). D'après les résultats des essais réalisés en condition batch, environ 41 g de persulfate seraient nécessaires pour décomposer 1 g de DNAPL, ce qui induit (pour une pollution de 12,5  $\text{g}_{\text{DNAPL}}/\text{kg}_{\text{solide}}$  avec un rapport liquide/solide de 12,5 mL/g, oxydation à 1 DSO) une concentration de 33 g/L de sulfates dans la solution. Un système d'injection continue permet bien entendu de diluer ces teneurs, mais la quantité d'oxydant nécessaire reste importante.

Des travaux ont été menés pour étudier les persulfates en condition colonne et ont montré des résultats contrastés. Certaines études indiquent des difficultés liées à l'activation avec (i) une catalyse trop rapide (une forte concentration en oxydant ou en catalyseur), induisant une action spatiale limitée des radicaux formés et/ou (ii) un piégeage des radicaux par des *radical scavengers* (Lemaire et al., 2013b). La formation de certains sous-produits oxygénés issus des HAP (anthraquinone) a été également observée (F. Pardo et al., 2016). D'autres, au contraire,

obtiennent une forte dégradation des HAP sans création de sous-produits (Usman et al., 2013). Ainsi, les verrous principaux de l'oxydation par le persulfate sont le contrôle de la quantité de radicaux formés (autoconsommation importante si leur concentration est trop élevée) en lien avec la présence de pièges à radicaux, et l'acidification du milieu qui nuit à la qualité du sol et à la réaction d'oxydation.

A l'échelle pilote, le persulfate activé thermiquement a été testé (parcelles lysimétriques) sur la terre polluée de la zone vadose du site atelier (BIOXYVAL, Ranc, (2017)). Le chauffage initial de la terre a dû être réduit suite à une hausse rapide de la température de la parcelle. Les HAP et CAP présents dans les parcelles ne semblent pas ou peu avoir été dégradés et l'auteur suggère une activation trop rapide et ainsi une dégradation de l'oxydant sur lui-même ou au contact de *radical scavengers* issus de la terre. Une diminution du pH des lixiviats au cours des injections a été également observée pour finalement se stabiliser vers un pH de 1,05 à la fin des injections, signe que la dose en oxydant appliquée (13 DSO<sub>HAP</sub>) était trop élevée pour que le pouvoir tampon de la terre puisse réguler le pH. Ces résultats soulignent l'intérêt de compenser l'activation thermique avec une activation alcaline du persulfate. Cette étude met également en évidence une formation de CAP-O suite à l'oxydation par le persulfate activé, alors que la dégradation des HAP et CAP semble très faible (Ranc, 2017). Enfin, une importante augmentation du volume de la parcelle montre la cristallisation des sels de sulfates au sein de la terre chauffée, avec une forme de cimentation du sol. Ce genre de problème devrait être limité dans un aquifère, la présence d'eau conservant ces sels sous forme dissoute. En revanche, les sels formés seront dispersés dans la nappe, et pourront impacter les eaux avoisinantes, ainsi que les équilibres de dissolution d'autres minéraux.

Chacun des oxydants étudiés induit ainsi des modifications importantes du milieu qui peuvent freiner le redéveloppement de la vie (micro-organismes, végétaux...) après traitement de façon plus ou moins marquée selon l'oxydant (Liao et al., 2019). Les ferrates, encore mal connus en contexte de traitement de sol, montrent des impacts importants après traitement (forte augmentation de pH, colmatage des pores par formation de précipités ferriques).

Ces verrous peuvent être contrebalancés lors de la mise en œuvre. Des combinaisons de plusieurs oxydants peuvent également être envisagées pour compenser ou profiter de certains sous-produits, ce travail s'est par exemple intéressé à la combinaison des ferrates avec le peroxyde d'hydrogène (catalyse du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les précipités ferriques). Un couplage ferrate – persulfate pourrait aussi être bénéfique, car à la fois l'augmentation du pH induit par les ferrates et les précipités ferriques pourraient catalyser le persulfate, et les sels de sulfates formés pourraient stabiliser les Fe<sup>VI</sup>, prolongeant ainsi leur durée de vie (donc le rayon d'action potentiel des ferrates en injection *in situ*).

### 3. Faisabilité technico-économique du traitement de la nappe de l'ancienne cokerie par oxydation

#### 3.1. Objectifs de traitement en lien avec les obligations réglementaires

L'étude de la faisabilité d'un traitement va dépendre de plusieurs paramètres, au-delà de la faisabilité technique discutée ci-avant, dont notamment de la législation en vigueur.

En France, la dépollution des sols n'est pas soumise à l'atteinte de valeurs seuils génériques mais adaptée à l'usage futur du site et aux contraintes de traitement. Les attentes en termes de rendements épuratoires ne seront donc pas du même ordre si le sol est, par exemple, destiné à abriter des activités industrielles ou, au contraire un quartier résidentiel.

L'objectif de la dépollution est la réduction du risque (d'exposition, de contamination...) pour atteindre un seuil acceptable. Le site pilote est destiné à accueillir une zone industrielle, mais des quartiers résidentiels sont géographiquement proches. De plus, la communication entre la nappe et la rivière est également un phénomène à prendre en considération.

La législation se limite actuellement au suivi des 16 HAP réglementaires (US EPA), mais le nombre croissant d'études alertant sur la toxicité des sous-produits d'oxydation vont probablement faire évoluer les lois à l'avenir. Étendre les études sur une gamme plus large de composés à suivre dès à présent permettra d'adapter les traitements en conséquence.

D'un autre point de vue, la valeur du foncier et l'urgence du traitement/des attentes du propriétaire sont des paramètres déterminants pour le choix de la technique de dépollution.

### 3.2. Faisabilité économique

Une étude économique complète n'est pas le but de cette thèse, elle sera effectuée dans le cadre du projet BIOXYVAL par un partenaire ayant une vue d'ensemble de chaque technique mise à l'épreuve au cours de ce projet. En revanche, un premier aperçu à l'échelle des expérimentations effectuées peut alimenter cette discussion, en ne considérant que le coût des produits chimiques, sans leur mise en œuvre.

Les rendements épuratoires obtenus à la suite des essais en batch ont permis une estimation des quantités d'oxydant nécessaires pour traiter une masse définie de pollution.

Quelques postulats sont faits pour simplifier le calcul du coût de traitement d'une tonne de matrice polluée :

- Le rendement d'oxydation est considéré proportionnel à la quantité de pollution, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas, mais reste le postulat de base (ainsi si le rendement de dégradation de la pollution est de 50%, deux fois plus d'oxydant est supposé nécessaire/suffisant, pour dégrader la totalité de la pollution).
- Les prix des oxydants et autres produits chimiques sont estimatifs (basés sur des devis industriels) et devront être ré-évalués dans le cas d'un travail sur site.
- L'exemple est donné pour une tonne de matrice contaminée par 25%<sub>m</sub> de DNAPL, valeur définie arbitrairement (en considérant que le pompage des phases pures n'est pas optimal, laissant un résiduel relativement élevé).
- Pour le persulfate, les coûts engendrés par le chauffage de la terre ne sont pas pris en compte, et augmentent certainement les tarifs effectifs, même si le coût calculé, dans le cadre des essais d'application du persulfate thermique activé en parcelle effectués par Ranc (2017), était essentiellement dominé par l'achat de l'oxydant lui-même.

Les calculs ont été effectués en fonction de deux critères : l'un considérant les résultats obtenus sur la dégradation totale de la masse de DNAPL (MOE), et l'autre se basant sur les rendements de dégradation des 16 HAP uniquement (tels que considérés selon la législation). Une plage de prix est estimée pour la dégradation de la MOE, considérant comme minima, en termes de coûts, les résultats donnant la meilleure efficacité (perte de masse brute), et comme maxima la dégradation minimale attribuée à l'oxydant (corrigée par la perte de masse des témoins), le réel rendement d'oxydation étant compris entre ces deux valeurs. Puis, le calcul est effectué en ne considérant que l'efficacité mesurée via la dégradation des 16 HAP US EPA, en corrigeant les valeurs pour chaque DNAPL utilisé (les teneurs en HAP variant de  $9,6 \cdot 10^{-2}$  mg/g<sub>DNAPL<sub>ev</sub></sub> à  $17,7 \cdot 10^{-2}$  mg/g<sub>DNAPL</sub>).

Les valeurs calculées sont à considérer comme des ordres de grandeur et ne représentent en aucun cas le coût réel de la dépollution (Tableau 29).

Table 29 - Estimation des coûts de traitement d'une tonne de matrice polluée, dégradation de la Matière Organique Extractible (MOE) totale ou uniquement des 16 HAP US EPA, calculés en fonction des rendements mesurés en batch avec le DNAPLev (1ère partie du tableau) ou le DNAPL (seconde partie), selon les résultats mesurés ou corrigés par rapport aux témoins ; \*nr : non représentatif car résultat trop faible peu différencié des témoins ; \*\* la dégradation des 16 HAP était particulièrement faible comparée à la perte de masse totale, mais très peu d'oxydant avait été utilisé.

Matrice	Oxydant	prix HT du produit brut (€/kg)	Dosage	1 Tonne de terre polluée à 25 % = 250 kg MOE coût d'une dépollution totale (k€/T)		
				dégradation de la MOE, mesurée	dégradation de la MOE, corrigée	dégradation des HAP, corrigée
sable	KMnO <sub>4</sub>	3,2	1 DSO	15,8	24,2	13,5
terre				15,9	20,3	17,4
sable	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 60°C	2,4	1 DSO	25,9	38,1	23,5
terre				27,1	34,2	29,0
sable	K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> NI (25%)	102	1 DSO	2 418,8	4 921,0	1 885,0
terre				2 416,2	3 283,8	2 354,9
sable	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,4	1 DSO	212,2	366,9	25,6
	magnétite	20	1/10 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
sable	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,4	1 DSO	nr*	nr*	40,5
sable	K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> NI (25%)	102	1/13 DSO	212,2	366,9	1 715,3**
sable	K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> NI (25%)	102	1/13 DSO	249,2	411,8	694,8
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,4	+ 1DSO			
sable	K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> NI 5ajouts (25%)	102	1/13 DSO	180,4	278,4	155,9
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,4	+ 1DSO			
	pH 3 : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,9	0,1334 mL			
sable	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,4	1 DSO	2,5	3,5	3,5
	Sulfate de fer II	0,4	1/20 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
	pH 3 : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,9	0,00067 mL			

Le prix élevé des ferrates (selon les procédés de synthèse actuels) ne leur permet pas d'être économiquement compétitifs face aux autres oxydants.

Comme attendu, les oxydants présentant des rendements de dégradation faibles induisent des montants importants.

Les valeurs obtenues en fonction de la MOE et celle des HAP sont souvent du même ordre de grandeur, avec quelques variations lorsque la réaction n'a pas été efficace envers les HAP, ou au contraire lorsque ceux-ci ont été dégradés préférentiellement. Là encore, ne considérer que ces composés de référence peut engendrer des erreurs d'appréciation, puisque les oxydants réagissent sur l'ensemble du DNAPL et sur les composés organiques et inorganiques issus de la terre.

*Remarque : Les coûts seront dépendants de la quantité de DNAPL résiduaire, et de l'efficacité de la réaction sur la pollution lors de la mise en œuvre in situ, qui peut se montrer très différente des résultats obtenus en batch, comme l'indiquent les observations faites en colonne, et celles présentées dans d'autres études, exposés au §2.3.3.*

### 3.3. Quelles solutions proposer pour la gestion du site Atelier ?

Le site pilote a abrité une cokerie en activité sur plusieurs dizaines d'années, les quantités de phases pures (qu'il s'agisse de DNAPL dans l'eau de nappe, ou de nodules de goudrons pâteux dans la zone vadose) et de résidus organiques anthropiques (charbons, coke...) accumulés dans le sous-sol sont très importantes et s'étendent aujourd'hui sur plusieurs hectares.

L'objectif premier d'une dépollution des sols est de réduire les risques d'exposition humaine et environnementale. Il n'est toutefois pas nécessaire de retirer complètement la pollution pour mettre le site et ses alentours en sécurité. La solution d'excavation par exemple, transposée au site pilote concernerait le retrait de terres sur une dizaine de mètres de profondeur et sur plusieurs hectares, dont une partie sous des bâtiments récents en activité, ce qui n'est ni techniquement ni économiquement viable. Alors quelles sont les options ?

#### 3.3.1. Solution cercueil

Ce titre est révélateur de l'intérêt écologique d'une telle solution, mais cette technique présente l'avantage de ne pas être très difficile à mettre en place et d'apporter une solution de sécurité rapide au problème soulevé pour des coûts possiblement moins élevés que les traitements *in situ*. Le principe serait d'isoler la pollution de tout contact extérieur, limitant ainsi tous phénomènes de transferts, et le risque de voir les polluants se déplacer vers la biosphère, quelle qu'elle soit.

La mise en œuvre pourrait se concentrer sur la construction d'un mur de béton, ou injection de bentonite, descendant jusqu'au substratum imperméable et encerclant la zone polluée, limitant ainsi les mouvements en nappe dans l'aquifère impacté par le DNAPL, et supprimant les échanges entre nappe et rivière. La surface devra alors également être recouverte de façon étanche pour limiter les infiltrations d'eaux de surface et l'ennoyage du coffre. Un couvert de surface parfaitement étanche, soumis aux variations extérieures, semble difficile à conserver au fil du temps. Une partie du mur d'enceinte pourrait, dans ce cas, être une barrière réactive, perméable à l'eau mais chargée de charbon actif (pour adsorber la pollution) et amendée de bactéries capables de dégrader les CAP solubles ainsi concentrés dans la barrière. Si nécessaire, cette barrière peut également être régulièrement amendée en oxydant ou renouvelée de charbon actif propre pour assurer une protection efficace du milieu extérieur sur plusieurs années. Cette barrière devra être stratégiquement placée en aval hydraulique de la nappe, mais suffisamment haut pour éviter un retour d'eau provenant de la rivière (inversement d'écoulement de nappe en cas d'événements pluvieux rapprochés) ou d'une rapide augmentation du niveau d'eau de nappe. Un système de gestion de l'émanation des gaz du sol (drains et aspiration au travers de charbon actif par exemple) sur le long terme (sachant que le naphthalène et autres composés légers peuvent être sentis en surface, au droit du site) est à prévoir. L'évolution du sol suite à une stagnation de nappe non renouvelée est également à prendre en compte.

Cette solution permet de rapidement limiter le risque et nécessite relativement peu d'entretien. Contrairement à un mélange de béton ou une vitrification (peu intéressant au vu des volumes à traiter), cette solution est réversible et peut être modifiée le jour où une technique plus adaptée devient intéressante économiquement.

### 3.3.2. Rendre possible un traitement *in situ*

Bien que ce sujet de thèse se soit concentré sur l'oxydation chimique, d'autres techniques peuvent peut-être se montrer plus appropriées. Pour l'aquifère, l'objectif majeur est de réduire la quantité de DNAPL, puisqu'il correspond à la source des pollutions dissoutes.

Le pompage par soutien thermique a exactement cet objectif. Il fait l'objet d'une étude menée par un autre membre du consortium BIOXYVAL en parallèle de cette thèse. Leurs résultats sur le site pilote ne sont pas encore publiés à l'heure de l'écriture de ce manuscrit, mais les premiers retours semblent montrer une grande difficulté pour augmenter la température au sein de la nappe, avec peu de phase pure remobilisée. Le DNAPL résiduel est donc supposé élevé.

Avant d'envisager une solution chimique, un pré-traitement semble essentiel pour diminuer ces quantités de DNAPL résiduel.

Différentes techniques ont été répertoriées pour extraire les phases pures de type DNAPL (cf. Chapitre I §4.1). L'ajout de tensioactif (de concentration inférieure à la Concentration Micellaire Critique) peut être écarté, car cette technique repose sur l'abaissement de la tension interfaciale entre goudron et eau pour faciliter la remobilisation de ce dernier, or la tension interfaciale du DNAPL de cette étude, mesuré par Philippe et al., (2017), est déjà particulièrement basse (2,5 mN/m). L'ajout de tensio-actif n'aurait donc que très peu d'effet pour extraire le DNAPL.

En revanche, d'autres techniques comme la co-solvation du DNAPL dans une phase organique telle que d-limonène par exemple (Martel et al., 1998), semblent plus adaptées, ce solvant étant de surcroît respectueux de l'environnement et dissociable du goudron une fois pompé en surface.

Il est également envisageable de profiter de la forte volatilité des composés du DNAPL pour tenter une remobilisation par *sparging* (injection d'air au sein du DNAPL, dans la nappe, et pompage des phases pures remobilisées ainsi que des gaz du sol). Cette technique présente un bon rayon d'action dans des sols sableux, mais est beaucoup moins adaptée aux faibles perméabilités. Selon l'impact de la porosité du sol du site (à vérifier), un *sparging* pourrait être prometteur car la remobilisation de DNAPL en surface des bulles d'air a été observée dans les colonnes de ferrate. De plus, un contact prolongé avec l'air semble provoquer une forte volatilisation des composés de faible poids moléculaire : la technique de *sparging* pourrait être couplée à un traitement par ozonation. Cependant les bulles d'air suivront des chemins préférentiels ce qui limiterait l'efficacité de la technique. De plus, les composés de haut poids moléculaire ne seraient pas remobilisés par cette technique.

Une autre solution serait d'injecter des mousses de surfactant pour déplacer les phases pures selon un front d'avancement homogène vers un puits de collecte (Maire et al., 2018). Les mousses génèreraient également un chemin préférentiel au plus proche des contaminations sorbées restantes par lequel il serait possible d'injecter un oxydant. Le front de mousse, dont la stabilité au cours des écoulements d'oxydant puis des écoulements naturels de la nappe devra être testée, pourrait permettre de donner un temps de contact suffisamment élevé pour que l'oxydation dégrade également les éventuels sous-produits générés. Une étude a effectivement prouvé la possibilité d'injecter du persulfate dans un réseau de mousse en zone non saturée (Bouزيد et al., 2017), la technique serait donc très intéressante à tester dans l'aquifère.

Ces traitements par extraction nécessitent également le pompage de l'eau contaminée, des phases pures remobilisées, et éventuellement des gaz du sol, et donc un post traitement sur site de l'ensemble de ces effluents. Les gaz peuvent être injectés au travers de filtres de charbon actif, de même pour l'eau. Cependant, les eaux pompées vont probablement contenir des

gouttelettes de phases pures, un poste d'écémage des LNAPL et de décantation des DNAPL serait judicieux avant le passage sur charbon actif. Il est également possible de faire une étude économique en fonction des volumes à traiter et du temps nécessaire, car la concentration sur charbon actif peut peut-être être remplacée par un poste de traitement oxydant pour dégrader les CAP dissous, au lieu d'envoyer des concentrats en centre de traitement. Pour se projeter un peu dans l'avenir, lorsque les ferrates ne seront plus aussi coûteux, un post traitement de l'eau (séparé des phases pures) par les ferrates permettrait une oxydation rapide des CAP, ainsi qu'une alcalinisation de l'eau intéressante vis-à-vis de l'activation du persulfate. Cette eau rapidement purifiée après décantation des précipités ferriques (grâce à la forte réactivité de l'oxydant) pourrait être réinjectée dans le sol en parallèle du persulfate.

L'oxydation est une technique coûteuse, elle doit permettre de cibler des concentrations résiduelles faibles en phases organiques aromatiques. Une injection à plus faible concentration en oxydant permettrait de combiner la fin du traitement à une biodégradation, ou simplement permettre aux conditions du sous-sol d'être rapidement propices au développement de micro-organismes.

## 4. Conclusion

Chaque oxydant présente ses propres caractéristiques, des avantages et inconvénients face aux propriétés des polluants à dégrader et du milieu dans lequel se déroule la réaction. Les différents verrous mis en évidence (dans cette étude comme dans la littérature) vont permettre de cibler les questions clés et envisager des optimisations adéquates du traitement, pour répondre aux critères de faisabilité technique et économique.

Bien que les ferrates ne soient pas compétitifs aujourd'hui, leur procédé de synthèse est encore en voie de développement, ils pourront donc représenter une solution intéressante à l'avenir, employés seuls ou combinés à d'autres oxydants. Le travail de cette thèse a permis une investigation de leur comportement au contact d'une terre polluée et de cibler les verrous pour lesquels des optimisations peuvent être apportées.

Les résultats obtenus avec les autres oxydants ont permis une meilleure compréhension des mécanismes, notamment d'un point de vue des sous-produits (CAP-O cétones, précipités, sels...) formés. Leur comparaison avec les résultats d'autres études, ainsi qu'une estimation des contraintes réglementaires et financières ont conduit à quelques suggestions pour appliquer un traitement adéquat au site pilote étudié. Bien entendu, d'autres essais permettraient de confirmer les nouvelles hypothèses mises en lumière par nos expérimentations.



# CONCLUSIONS GENERALES



Forte de la richesse de son sous-sol, la Lorraine a vu naître au cours de son histoire de nombreuses usines sidérurgiques et cokeries pour l'exploitation de ses bassins ferrifères et houillers. Pendant de nombreuses années, ces complexes se sont développés sans connaissance approfondie des risques liés à la gestion des déchets, ni réglementation adaptée, conduisant à de nombreux déversements dans les sols de produits tels que le goudron de houille.

Aujourd'hui, plusieurs dizaines d'années après l'arrêt de ces exploitations, les friches de ces anciennes cokeries sont toujours impactées par ce qui s'apparente à des marées noires souterraines, libérant dans l'eau de nappe les composés toxiques qui les constituent.

Comment peut-on y remédier ?

Cette question a été à l'origine de nombreux projets de recherche, notamment le projet BIOXYVAL ciblant la mise en place d'une filière de gestion des friches dont les sols sont pollués par des contaminations multiples et en particulier des polluants organiques. Du diagnostic initial aux travaux de réhabilitation des sites, une succession de techniques innovantes ont fait l'objet d'une étude partenariale entre des laboratoires académiques et des entreprises de dépollution dans l'objectif d'apporter une réponse adaptée aux contraintes scientifiques, techniques et financières posées.

Le travail de ce doctorat porte sur la faisabilité d'un **traitement par oxydation chimique *in situ* de l'aquifère contaminé d'une ancienne cokerie** servant de site pilote au projet, après une étape de pompage des phases pures de DNAPL par soutien thermique. Chaque sol présentant ses propres caractéristiques et induisant localement des interactions terre-pollution uniques, une solution de traitement universelle ne peut exister, d'où l'importance primordiale des tests préalables effectués en laboratoire permettant de déterminer l'efficacité et les paramètres importants nécessaires au bon déroulement des traitements envisagés.

Pour ce faire, plusieurs oxydants ont été sélectionnés, parmi lesquels un produit encore très peu étudié en contexte de traitement de sol, mais ayant prouvé son efficacité vis-à-vis de nombreux polluants pour le traitement des eaux : les ferrates. Très réactifs envers les composés organiques, les ferrates présentent l'avantage de ne générer aucun sous-produit toxique inhérent à l'oxydant. En effet, les précipités ferriques formés présentent la capacité d'adsorber la pollution non dégradée et peuvent coaguler et précipiter, permettant ainsi un post-traitement par séparation des résidus organiques de la phase aqueuse. Le devenir de ces précipités était évidemment à élucider en vue d'une application dans un sol.

Les **objectifs** de cette thèse ont donc été de **valider et comparer l'efficacité oxydante de ces ferrates** face à d'autres oxydants au contact d'une matrice solide dopée de **DNAPL** issu du site pilote, d'en comprendre la réactivité et les verrous déterminant la **dégradation des HAP et CAP polaires**, ainsi que de suivre la **potentielle formation de sous-produits reconnus comme toxiques que sont les CAP-O cétones**.

Deux phases d'expérimentations ont été menées :

- la première confrontant les oxydants communément employés dans le traitement des sols avec les ferrates à l'échelle du batch, réacteur idéal, afin d'évaluer l'efficacité des réactions oxydantes sur les composés issus du DNAPL et tester quelques schémas d'optimisation.
- la seconde se concentrant sur deux oxydants lors d'injections au travers d'un milieu poreux pollué (colonnes), afin de s'intéresser aux aspects cinétiques de la réaction et d'évaluer les conséquences sur la qualité des eaux lixiviées.

Les résultats des différentes **séries d'essais en batch** identifient deux comportements selon le mécanisme réactionnel de l'oxydant appliqué.

Une activation radicalaire efficace (persulfate activé ou réaction de Fenton) permet d'obtenir de très bons abattements non seulement des CAP identifiés dans cette thèse (16 HAP US EPA et 23 CAP polaires), mais également de réduire fortement la masse totale de la pollution sans observer la génération de CAP-O cétones. En revanche, ces réactions nécessitent ou induisent une forte diminution du pH (pH compris entre 1 et 3), qui peut être incompatible avec la terre de cokerie (peut conduire à une remobilisation de métaux toxiques et peut être tamponnée par la dissolution des carbonates).

Les réactions de type oxydo-réductrices peuvent également se montrer très efficaces (permanganate) ou peu adaptées (peroxyde d'hydrogène) mais induisent la formation de sous-produits oxygénés dont des CAP-O cétones, encore présents après 7 jours d'oxydation.

Les ferrates, dont le chemin réactionnel peut suivre la voie radicalaire et la voie oxydo-réductrice, donnent rapidement de bons abattements mais génèrent des CAP-O cétones dans des proportions similaires à celle du permanganate. Leur action lors de ces expériences suit donc très probablement un mécanisme de type oxydo-réducteur. Toutefois, la nécessité de travailler avec de fortes concentrations en oxydant (1 DSO appliquée pour tous les oxydants utilisés), en lien avec la structure riche en carbones du DNAPL (HAP, CAP), conduit à une utilisation des ferrates dans des conditions peu adaptées à leur stabilité. En effet, les essais réalisés à plus faibles concentrations en ferrates ont permis d'obtenir des rendements de dégradation en HAP par rapport au ferrate consommé, deux à trois fois plus importants, soulignant la possibilité d'optimiser les réactions avec les ferrates en appliquant des concentrations modérées. Sa co-action avec le peroxyde d'hydrogène, également testée, n'a en revanche pas révélé de synergie notable autre que la catalyse de type Fenton (en milieu acidifié), et une très légère activation de Fenton-like en milieu basique.

Les ferrates et le permanganate, dont quelques comportements sont identifiés comme similaires (précipités métalliques après réaction, mécanisme oxydo-réducteur et formation de CAP-O), ont ensuite été étudiés à une échelle supérieure pour être éprouvés en contexte dynamique (injections en colonne) au travers d'un milieu poreux. Les conditions expérimentales ont été définies pour être au plus proche du terrain, notamment en appliquant un dopage en polluant par drainage-imbibition et en adaptant les paramètres hydrauliques. La quantité importante de DNAPL résiduaire a essentiellement permis d'étudier l'impact d'injections d'oxydant à plusieurs concentrations, non pas pour évaluer l'efficacité de la dégradation du goudron d'un point de vue quantitatif (seulement 35% d'une DSO injectée), mais pour suivre la qualité des lixiviats au cours du traitement et d'évaluer les modifications induites sur le milieu poreux en fin de traitement.

Même si des difficultés expérimentales ont été rencontrées, des tendances globales ont néanmoins pu être dégagées.

L'injection d'eau chaude initiale, voulant simuler le pompage des phases pures par soutien thermique, a permis de valider le comportement répétable des colonnes via la signature physico-chimique des lixiviats (réplicas) malgré une quantité initiale de DNAPL variable suivant les colonnes. La remobilisation de phases pures (sous forme de gouttelettes) a été observée et les caractéristiques des lixiviats indiquent un épuisement progressif en CAP de faibles poids moléculaires, bien que la signature par fluorescence des eaux lixiviées soit toujours dominée par le signal du naphthalène.

**Cas du Permanganate** : Les essais réalisés sur billes de verre (milieu simplifié), attestent l'efficacité du permanganate pour dégrader les CAP du DNAPL, avec formation de sous-produits oxygénés CAP-O. Cependant, dans le cas des essais en colonne, l'efficacité oxydante

du permanganate est principalement contrôlée par trois paramètres : (i) le temps accordé à la réaction (oxydant stable et sélectif avec une cinétique de réaction relativement lente), (ii) la disponibilité des polluants (réactivité d'autant plus faible que la disponibilité est limitée) et (iii) l'action de l'oxydant sur le milieu. En effet la forte augmentation de la force ionique et la précipitation de  $MnO_2$  aux interfaces eau-DNAPL modifient les équilibres de dissolution / diffusion, limitant probablement l'action de l'oxydant. Au contact de la terre du site (colonne), la réaction d'oxydation est initialement rapide et dégrade les fractions les plus disponibles. Une fois ces fractions consommées, des limitations semblables à celles observées sur billes de verre sont atteintes. Des CAP-O sont générés au cours de l'oxydation et sont mesurés directement dans les particules issues des lixiviats et détectés indirectement via des analyses spectroscopiques (fluorescence 3D). Avec les débits utilisés lors des essais, le permanganate ne semble pas avoir le temps nécessaire pour dégrader les sous-produits formés. En fin de traitement, l'injection d'eau et la chute rapide de la force ionique du milieu induit une remobilisation des colloïdes de  $MnO_2$  dans les lixiviats, favorisant le transport de CAP adsorbés, avant de revenir à une concentration d'équilibre de dissolution des phases pures encore présentes dans le milieu poreux. Enfin, le travail réalisé en condition colonne, révèle que la formation et la précipitation de  $MnO_2$ , contrairement aux ferrates, n'affecte que de façon limitée la porosité du milieu traité.

**Cas des Ferrates** : L'instabilité des ferrates lorsqu'ils sont utilisés à forte concentration, a impliqué une adaptation du protocole de mise en œuvre (préparation des solutions juste avant les injections). L'observation principale issues des tests en colonne est la forte remobilisation de phases pures et de CAP de hauts poids moléculaires (phases adsorbés) induite par cet oxydant. Celles-ci s'opèrent (i) par un effet *sparging* associé à la formation de bulles de gaz ( $O_2$ ) *in situ*, (ii) par déplacement de précipités ferriques (effet piston dans une porosité suffisamment grande), et probablement (iii) par modification des équilibres en solution due à une forte augmentation de pH lors des injections concentrées en ferrates. Les précipités ferriques formés traversant le milieu poreux (lors des essais sur billes de verre) ne tardent pas à coaguler et limitent dans les lixiviats la présence des composés organiques sous forme dissoute par adsorption (COD faible comparé au COT). Pour les essais en colonne avec la terre du site, les particules sont retenues par la terre et induisent un colmatage important du milieu. Des CAP-O sont également formés au cours du traitement. Ils sont identifiés sur les particules collectées en sortie de colonne ainsi que dans le milieu poreux. En fin de traitement, l'injection d'eau induit également une remobilisation de colloïdes déplaçant des CAP, mais ces injections n'ont pas été suffisamment prolongées pour atteindre un nouvel équilibre de dissolution.

En définitive, ce travail de thèse révèle que la faisabilité technique d'un traitement de l'aquifère par injection *in situ* de ferrates ne semble pas réalisable, et il en va de même pour sa faisabilité économique, du fait de la synthèse onéreuse des ferrates encore en phase de développement.

Le traitement par permanganate ne semble pas être directement applicable dans les conditions testées, principalement à cause de ses limitations en flux dynamique (temps de contact important) mais également de la formation et du transfert via les lixiviats de sous-produits oxygénés. Même si la réglementation n'est aujourd'hui pas limitante par rapport à la formation de CAP-O, il n'est pas souhaitable d'ignorer ces composés dans les études, du fait de leur toxicité avérée.

Pour le site pilote, la perspective du traitement le plus adapté aux contraintes terrain sera essentiellement dépendante de l'étude de faisabilité technico-économique dans son ensemble. Qu'il s'oriente vers un confinement de la pollution et du sol, ou sur une succession de plusieurs

étapes de traitement (pompage, oxydation, biodégradation ...) optimisées dans chaque compartiment du sol au niveau de la zone source (DNAPL) et du panache de pollution (pollution dissoute, particules/colloïdes et gouttelettes de phase pure), l'important *in fine* est de sécuriser la friche pour réduire le risque d'exposition pour les habitants, les travailleurs de la zone industrielle qui se développe au droit de cette pollution, et de façon plus globale pour l'environnement avoisinant (rivière et biosphère).

Cette thèse a répondu à certaines questions mais en a également soulevé bien d'autres car à l'échelle d'un projet de thèse, les investigations restent limitées par le temps et les moyens. Les perspectives de recherche sont donc nombreuses. Pour compléter et/ou poursuivre ce travail d'autres expériences notamment à l'échelle des colonnes peuvent être envisagées :

- améliorer l'activation du peroxyde d'hydrogène, oxydant peu coûteux avec un faible impact sur le milieu et l'environnement comme par exemple l'emploi d'un chélatant permettant à la fois (i) de stabiliser le Fe<sup>II</sup> et (ii) de solubiliser les CAP peu solubles.
- utiliser les ferrates à faible concentration pour (i) tenter de limiter les conséquences sur la porosité de la terre et (ii) pour optimiser l'action oxydante, voire coupler les ferrates avec un stabilisateur pour maintenir les précipités ferriques formés sous forme de nanoparticules et permettre leur évacuation et non leur accumulation.
- évaluer l'oxydation par le persulfate avec une activation alcaline dans les mêmes conditions que nos essais pour suivre l'évolution du pH (limiter la cinétique d'acidification, valider l'absence de formation/accumulation de sous-produits d'oxydation CAP-O cétones et estimer l'efficacité de l'oxydation en conditions dynamiques
- réaliser des essais préalables d'extraction du DNAPL dans la terre (co-solvation ou mousses) avant le traitement par oxydation, dans le but de diminuer la quantité de DNAPL à traiter et rendre possible le transfert des traitements développés à l'échelle du laboratoire vers un traitement *in situ*.

L'objectif futur est de tester la meilleure option de traitement à l'échelle pilote de sorte de valider son adéquation, pour *in-fine* proposer une solution de dépollution pour le site atelier du projet BIOXYVAL. Les connaissances acquises lors de cette étude permettront de rendre ces solutions de traitement transposables à d'autres sites de cokeries.

... encore de nombreuses idées à explorer, pour aider les sites à ne plus être dans le coal tar.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



---

## A

---

- Adam, W., 1932. Coal tar distillation and its products and gas liquor and ammonium sulphate, in: Murray, J. (Ed.), *Modern Science Memoirs*. London.
- Ahn, C.K., Kim, Y.M., Woo, S.H., Park, J.M., 2008. Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 154, 153–160. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.006
- Alshafie, M., Ghoshal, S., 2004. The role of interfacial films in the mass transfer of naphthalene from creosotes to water. *J. Contam. Hydrol.* 74, 283–298. doi:10.1016/j.jconhyd.2004.03.004
- Amellal, N., Portal, J.-M., Berthelin, J., 2001. Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil. *Appl. Geochemistry* 16, 1611–1619. doi:10.1016/S0883-2927(01)00034-8
- Andersson, J.T., Achten, C., 2015. Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. *Polycycl. Aromat. Compd.* 35, 330–354. doi:10.1080/10406638.2014.991042
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 1999. Variable dispersivity in a column experiment containing MnO<sub>2</sub> and FeOOH-coated sand. *J. Contam. Hydrol.* 40, 95–106. doi:10.1016/S0169-7722(99)00049-2
- Ardo, S., 2014. Dégradation oxydative d'une quinolone par la nano-magnétite via l'interaction Fe (II)/O<sub>2</sub>.
- Arp, H.P.H., Lundstedt, S., Josefsson, S., Cornelissen, G., Enell, A., Allard, A.S., Kleja, D.B., 2014. Native oxy-PAHs, N-PACs, and PAHs in historically contaminated soils from Sweden, Belgium, and France: Their soil-porewater partitioning behavior, bioaccumulation in *Enchytraeus crypticus*, and bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11187–11195. doi:10.1021/es5034469

---

## B

---

- Baciacchi, R., D'Aprile, L., Innocenti, I., Massetti, F., Verginelli, I., 2014. Development of technical guidelines for the application of in-situ chemical oxidation to groundwater remediation. *J. Clean. Prod.* 77, 47–55. doi:10.1016/j.jclepro.2013.12.016
- Bandala, E.R., Miranda, J., Beltran, M., Vaca, M., López, R., Torres, L.G., 2009. Wastewater disinfection and organic matter removal using ferrate (VI) oxidation. *J. Water Health* 7, 507–513. doi:10.2166/wh.2009.003
- Bandowe, B.A.M., Bigalke, M., Kobza, J., Wilcke, W., 2018. Sources and fate of polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated PAHs and azaarenes) in forest soil profiles opposite of an aluminium plant. *Sci. Total Environ.* 630, 83–95. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.02.109
- Bandowe, B.A.M., Lueso, M.G., Wilcke, W., 2014. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and azaarenes in urban soils: A comparison of a tropical city (Bangkok) with two temperate cities (Bratislava and Gothenburg). *Chemosphere* 107, 407–414. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.01.017
- Bandowe, Benjamin A. Musa, Wilcke, W., 2010. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Oxygen-Containing Derivatives and Metabolites in Soils. *J. Environ. Qual.* 39, 1349. doi:10.2134/jeq2009.0298
- Bartzatt, R., Cano, M., Johnson, L., Nagel, D., 1992. Removal of toxic metals and nonmetals from contaminated water. *J. Toxicol. Environ. Health* 35, 205–210. doi:10.1080/15287399209531611
- Bastow, T.P., van Aarssen, B.G.K., Lang, D., 2007. Rapid small-scale separation of saturate,

- aromatic and polar components in petroleum. *Org. Geochem.* 38, 1235–1250. doi:10.1016/j.orggeochem.2007.03.004
- Bazer-Bachi, F., 2005. Etude de l'influence de la rétention chimique sur la diffusion d'espèces anioniques dans les milieux argileux compacts. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE.
- Bellamy, L.J., 1980. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Springer Netherlands, Dordrecht. doi:10.1007/978-94-011-6520-4
- Benhabib, K., 2005. Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de goudron de houille.
- 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. doi:10.1016/j.fuel.2009.06.009
- Benhabib, K., Simonnot, M.O., Sardin, M., 2006. PAHs and organic matter partitioning and mass transfer from coal tar particles to water. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6038–6043. doi:10.1021/es0600431
- Beriro, D.J., Vane, C.H., Cave, M.R., Nathanail, C.P., 2014. Effects of drying and comminution type on the quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in a homogenised gasworks soil and the implications for human health risk assessment. *Chemosphere* 111, 396–404. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.077
- Berset, J.D., Ejem, M., Holzer, R., Lischer, P., 1999. Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. *Anal. Chim. Acta* 383, 263–275. doi:10.1016/S0003-2670(98)00817-4
- Beyke, G., Fleming, D., 2005. In situ thermal remediation of DNAPL and LNAPL using electrical resistance heating. *Remediation* 15, 5–22. doi:10.1002/rem.20047
- Bezalel, L., Hadar, Y., Fu, P.P., Freeman, J.P., Cerniglia, C.E., 1996. Initial oxidation products in the metabolism of pyrene, anthracene, fluorene, and dibenzothiophene by the white rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 2554–2559.
- Biache, C., 2010. Evolution des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle. Henri Poincaré.
- Biache, C., Faure, P., Mansuy-Huault, L., Cébron, A., Beguiristain, T., Leyval, C., 2013. Biodegradation of the organic matter in a coking plant soil and its main constituents. *Org. Geochem.* 56, 10–18. doi:10.1016/j.orggeochem.2012.12.002
- Biache, C., Ghislain, T., Faure, P., Mansuy-Huault, L., 2011. Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution. *J. Hazard. Mater.* 188, 221–230. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.102
- Biache, C., Lorgeoux, C., Andriatsihoarana, S., Colombano, S., Faure, P., 2015. Effect of pre-heating on the chemical oxidation efficiency: Implications for the PAH availability measurement in contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 286, 55–63. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.12.041
- 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. *Environ. Pollut.* 156, 671–677. doi:10.1016/j.envpol.2008.06.020
- Biache, C., Ouali, S., Cébron, A., Lorgeoux, C., Colombano, S., Faure, P., 2017. Bioremediation of PAH-contaminated soils: Consequences on formation and degradation of polar-polycyclic aromatic compounds and microbial community abundance. *J. Hazard. Mater.* 329, 1–10. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.01.026
- Bielski, B.H.J., Sharma, V.K., Czapski, G., 1994. Reactivity of ferrate(V) with carboxylic

- acids: A pre-mix pulse radiolysis study. *Radiat. Phys. Chem.* 44, 479–484. doi:10.1016/0969-806X(94)90044-2
- Bielski, B.H.J., Thomas, M.J., 1987. Studies of Hypervalent Iron In Aqueous Solutions: 1: Radiation-induced Reduction of Iron(vi) To Iron(v) By CO<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 7761–7764. doi:10.1021/ja00259a026
- Birak, P.S., Miller, C.T., 2009. Dense non-aqueous phase liquids at former manufactured gas plants: Challenges to modeling and remediation. *J. Contam. Hydrol.* 105, 81–98. doi:10.1016/j.jconhyd.2008.12.001
- Birak, P.S., Newman, A.P., Richardson, S.D., Hauswirth, S.C., Pedit, J.A., Aitken, M.D., Miller, C.T., 2011. Cosolvent Flushing for the Remediation of PAHs from Former Manufactured Gas Plants. *J. Contam. Hydrol.* 126, 72–84. doi:10.1016/j.jconhyd.2011.07.005.
- Birdwell, J.E., Engel, A.S., 2010. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Org. Geochem.* 41, 270–280. doi:10.1016/j.orggeochem.2009.11.002
- Block, P.A., Brown, R.A., Robinson, D., 2004. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation, in: *E-Proceedings of the Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Columbus Battle Press, OH.
- 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. *J. Hazard. Mater.* 100, 285–300. doi:10.1016/S0304-3894(03)00134-1
- Bonten, L.T.C., Grotenbuis, T.C., Rulkens, W.H., 1999. Enhancement of PAH biodegradation in soil by physicochemical pretreatment. *Chemosphere* 38, 3627–3636. doi:10.1016/S0045-6535(98)00574-8
- Boonamnuayvitaya, V., Jutaporn, P., Sae-ung, S., Jarudilokkul, S., 2009. Removal of pyrene by colloidal gas aphrons of a biodegradable surfactant. *Sep. Purif. Technol.* 68, 411–416. doi:10.1016/j.seppur.2009.06.018
- Bossmann, S.H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L., Straub, M., Wörner, M., Braun, A.M., 1998. New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. *J. Phys. Chem. A* 102, 5542–5550. doi:10.1021/jp980129j
- Boulangé, M., 2017. Mobilisation et Transfert des Composés Aromatiques Polycycliques (HAP et CAP polaires) dans les Sols Historiquement Contaminés par des Goudrons de Houille. Université de Lorraine.
- Boulangé, M., Lorgeoux, C., Biache, C., Michel, J., Michels, R., Faure, P., 2019a. Aging as the main factor controlling PAH and polar-PAC (polycyclic aromatic compound) release mechanisms in historically coal-tar-contaminated soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 1693–1705. doi:10.1007/s11356-018-3708-1
- Boulangé, M., Lorgeoux, C., Biache, C., Saada, A., Faure, P., 2019b. Fenton-like and potassium permanganate oxidations of PAH-contaminated soils: Impact of oxidant doses on PAH and polar PAC (polycyclic aromatic compound) behavior. *Chemosphere* 224, 437–444. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.02.108
- Bouزيد, I., Maire, J., Ahmed, S., Fatin-Rouge, N., 2018. Enhanced remedial reagents delivery in unsaturated anisotropic soils using surfactant foam. *Chemosphere* 210, 977–989. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.07.081
- Bouزيد, I., Maire, J., Brunol, E., Caradec, S., Fatin-Rouge, N., 2017. Compatibility of surfactants with activated-persulfate for the selective oxidation of PAH in groundwater remediation. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 6098–6106. doi:10.1016/j.jece.2017.11.038
- Broholm, K., Jørgensen, P.R., Hansen, A.B., Arvin, E., Hansen, M., 1999. Transport of creosote

- compounds in a large, intact, macroporous clayey till column. *J. Contam. Hydrol.* 39, 309–329. doi:10.1016/S0169-7722(99)00040-6
- Broholm, M.M., Arvin, E., 2000. Biodegradation of phenols in a sandstone aquifer under aerobic conditions and mixed nitrate and iron reducing conditions. *J. Contam. Hydrol.* 44, 239–273. doi:10.1016/S0169-7722(00)00103-0
- Brookins, D.G., 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer-V. ed. New York.
- Brown, D.G., Gupta, L., Kim, T.H., Keith Moo-Young, H., Coleman, A.J., 2006. Comparative assessment of coal tars obtained from 10 former manufactured gas plant sites in the Eastern United States. *Chemosphere* 65, 1562–1569. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.03.068
- Brown, R., Robinson, D., 2004. Response to naturally occurring organic material : permanganate vs. persulfate, in: *E-Proceedings of the Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Columbus Battle Press, OH.
- Brusseau, M.L., Jessup, R.E., Suresh, P., Rao, C., 1991. Nonequilibrium Sorption of Organic Chemicals: Elucidation of Rate-Limiting Processes. *Environ. Sci. Technol.* 25, 134–142. doi:10.1021/es00013a015
- Buxton, G. V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\text{O}$ -in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513–886. doi:10.1063/1.555805
- Buxton, G. V., Barlow, S., McGowan, S., Salmon, G.A., Williams, J.E., 1999. The reaction of the  $\text{SO}_3$  center dot- radical with Fe-II in acidic aqueous solution - A pulse radiolysis study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 3111–3115.

## C

- Cao, J., Jung, J., Song, X., Bate, B., 2018. On the soil water characteristic curves of poorly graded granular materials in aqueous polymer solutions. *Acta Geotech.* 13, 103–116. doi:10.1007/s11440-017-0568-7
- Carey, F.A., Sundberg, R.J., 2002a. Free radicals reaction, in: *Advanced Organic Chemistry PART A: Structure and Mechanisms*. pp. 965–1063.
- Carey, F.A., Sundberg, R.J., 2002b. Electronic Substituent Effects on Reaction Intermediates, in: *Advanced Organic Chemistry Part A : Structure and Mechanisms*. pp. 311–318.
- Carey, F.A., Sundberg, R.J., 2002c. *Advanced organic chemistry part A Structure and mechanisms*.
- Cassidy, D.P., Srivastava, V.J., Dombrowski, F.J., Lingle, J.W., 2015. Combining in situ chemical oxidation , stabilization , and anaerobic bioremediation in a single application to reduce contaminant mass and leachability in soil. *J. Hazard. Mater.* 297, 347–355. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.05.030
- Castany, G., 1968. *Prospection et exploration des eaux souterraines*, Dunod. ed.
- Castetbon, A., Costarramone, N., Boesinger, C., 2008. Procédé de préparation de ferrates de métaux alcalins. FR 2908128.
- Catrinescu, C., Teodosiu, C., Macoveanu, M., Miehre-Brendlé, J., Le Dred, R., 2003. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Res.* 37, 1154–1160. doi:10.1016/S0043-1354(02)00449-9
- Cerniglia, C., 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, in: *Biodegradation Vol 3*. pp. 351–368. doi:10.1007/BF00129093
- Chen, C.F., Binh, N.T., Chen, C.W., Dong, C. Di, 2015. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments using sodium persulfate activated by temperature and nanoscale zero-valent iron. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 65, 375–383.

doi:10.1080/10962247.2014.996266

- Chen, R., Pignatello, J.J., 1997. Role of quinone intermediates as electron shuttles in fenton and photoassisted fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2399–2406. doi:10.1021/es9610646
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., Liu, Y., 2016. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chem. Eng. J.* 284, 582–598. doi:10.1016/j.cej.2015.09.001
- Chiapponi, L., 2017. Water retention curves of multicomponent mixtures of spherical particles. *Powder Technol.* 320, 646–655. doi:10.1016/j.powtec.2017.07.083
- Choi, K., Bae, S., Lee, W., 2014. Degradation of pyrene in cetylpyridinium chloride-aided soil washing wastewater by pyrite Fenton reaction. *Chem. Eng. J.* 249, 34–41. doi:10.1016/j.cej.2014.03.090
- Chong, A.D., Mayer, K.U., 2017. Unintentional contaminant transfer from groundwater to the vadose zone during source zone remediation of volatile organic compounds. *J. Contam. Hydrol.* 204, 1–10. doi:10.1016/j.jconhyd.2017.08.004
- Clar, E., Schoental, R., 1964. Polycyclic hydrocarbons (Vol. 2), London: Ac. ed. London. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-662-01668-8
- Clayton, W.S., Petri, B.G., Huling, S.G., 2011. FUNDAMENTALS OF ISCO USING OZONE, in: *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. pp. 193–226.
- Coble, P., Spencer, R., Baker, A., Reynolds, D., 2014. *Aquatic Organic Matter Fluorescence*, ed. Cambridge. doi:10.1017/CBO9781139045452
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in the seawater using exciting-emission matrix. *Mar. Chem.* 51, 325–346. doi:10.1016/0304-4203(95)00062-3
- Colombano, S., Saada, A., Guerin, V., Bataillard, P., Bellenfant, G., Beranger, S., Hube, D., Blanc, C., Zornig, C., Girardeau, I., 2010. Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices, Final report BRGM-RP-58609-FR. doi:http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-58609-FR.pdf
- Conrad, S.H., Glass, R.J., Peplinski, W.J., 2002. Bench-scale visualization of DNAPL remediation processes in analog heterogeneous aquifers: surfactant floods and in situ oxidation using permanganate. *J. Contam. Hydrol.* 58, 13–49. doi:10.1016/S0169-7722(02)00024-4
- Conte, P., Agretto, A., Spaccini, R., Piccolo, A., 2005. Soil remediation: Humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. *Environ. Pollut.* 135, 515–522. doi:10.1016/j.envpol.2004.10.006
- Cooper, J., Balazs, G., Lewis, P., Farmer, J., 2002. Direct chemical oxidation of mixed or toxic wastes, in: *NATO Advanced Research Workshop on Environmental Aspects of Converting CW Facilities to Peaceful Purposes and Derivative Technologies in Modeling, Medicine and Monitoring - NATO SCIENCE SERIES, PARTNERSHIP SUB-SERIES 1: DISARMAMENT TECHNOLOGIES*. pp. 187–202.
- Cory, R.M., McKnight, D.M., 2005. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8142–8149. doi:10.1021/es0506962
- Costa, R.C.C., Moura, F.C.C., Ardisson, J.D., Fabris, J.D., Lago, R.M., 2008. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe<sub>0</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Appl. Catal. B Environ.* 83, 131–139. doi:10.1016/j.apcatb.2008.01.039
- Costarramone, N., Kneip, A., Castetbon, A., 2004. Ferrate(VI) oxidation of cyanide in water. *Environ. Technol.* 25, 945–955. doi:10.1080/09593330.2004.9619388
- Crimi, M.L., Siegrist, R.L., 2004. Impact of Reaction Conditions on MnO<sub>2</sub> Genesis during

Permanganate Oxidation 130, 562–573.

- Crimi, M.L., Taylor, J., 2007. Experimental Evaluation of Catalyzed Hydrogen Peroxide and Sodium Persulfate for Destruction of BTEX Contaminants. *Soil Sediment Contam.* 16, 29–45. doi:10.1080/15320380601077792
- Crone, M., 2001. Diagnostic de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l' aide de la spectrophotométrie UV. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; INSA de Lyon.
- Cronk, G., Cartwright, R., 2006. Optimization of a chemical oxidation treatment train process for groundwater remediation, in: *Proceedings of the Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds.*
- Cuypers, C., Grotenhuis, T., Joziassse, J., Rulkens, W., 2000. Rapid Persulfate Oxidation Predicts PAH Bioavailability in Soils and Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2057–2063. doi:10.1021/es991132z

## D

- Dadkhah, A.A., Akgerman, A., 2006. Hot water extraction with in situ wet oxidation: Kinetics of PAHs removal from soil. *J. Hazard. Mater.* 137, 518–526. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.033
- Dalla Costa, C., 2007. Transferts d'un traceur en milieu poreux consolidé et en milieu poreux fissuré - Expérimentations et Modélisations.
- de Souza e Silva, P.T., da Silva, V.L., Neto, B. de B., Simonnot, M.-O., 2009. Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 168, 1269–1273. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.007
- Dean-Ross, D., Moody, J., Cerniglia, C.E., 2002. Utilization of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria isolated from contaminated sediment. *FEMS Microbiol. Ecol.* 41, 1–7. doi:10.1016/S0168-6496(02)00198-8
- Delaude, L., Laszlo, P., 1996. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI) 1. *J. Org. Chem.* 61, 6360–6370. doi:10.1021/jo960633p
- Delle Site, A., 2001. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 30, 187–439. doi:10.1063/1.1347984
- Denef, K., Six, J., Bossuyt, H., Frey, S.D., Elliott, E.T., Merckx, R., Paustian, K., 2001. 1-s2.0-S0038071701000761-main.pdf 33, 1599–1611. doi:10.1016/S0038-0717(01)00076-1
- Devineau K., Bihannic I., Villiéras F., Montargès-Pelletier E., Maddi S., Barrés O., Pelletier M., Razafitianamaharavo A., M.L. and J.E., 2005. Compréhension du comportement à long terme d'une barrière ouvragée en argile pour le stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde, rapport Andra n° CRPIENG051.
- Do, S.H., Kwon, Y.J., Kong, S.H., 2010. Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe(II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand. *J. Hazard. Mater.* 182, 933–936. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.068
- Dobosy, P., Vizsolyi, É.C., Varga, I., Varga, J., Láng, G.G., Zárny, G., 2016. Trichloroethylene removal from water by ferrate treatment. *Microchem. J.* 127, 74–78. doi:10.1016/j.microc.2016.02.010
- Duan, L., Naidu, R., Thavamani, P., Meaklim, J., Megharaj, M., 2013. Managing long-term polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soils: a risk-based approach. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 8927–8941. doi:10.1007/s11356-013-2270-0
- Dubin, D., Clemmens, M., Thijs, S., 2019. Bacteria-assisted phytoremediation for soils and groundwater polluted with organics, in: *Aquaconsoil: Sustainable Use and Management*

of Soil, Sediment and Water Resources. Antwerp, Belgium.

- Duchauffour, P., 2001. Introduction à la science du sol - Sol, végétation, environnement, 6eme édit. ed. Paris.
- Durant, J.L., Busby, W.F., Lafleur, A.L., Penman, B.W., Crespi, C.L., 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat. Res. - Genet. Toxicol.* 371, 123–157. doi:10.1016/S0165-1218(96)90103-2

## E

- Eberhardt, C., Grathwohl, P., 2002. Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: Coal tar pools vs. blobs. *J. Contam. Hydrol.* 59, 45–66. doi:10.1016/S0169-7722(02)00075-X
- Ernst, Young, 2012. Taux d 'Utilisation et Coûts des différentes Techniques et Filières de Traitement des Sols et des Eaux Souterraines Polluées.
- Euvrard, É., Druart, C., Morin-Crini, N., Crini, G., 2017. Monitoring and Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Effluents from a Surface Treatment Industry. *Polycycl. Aromat. Compd.* 6638, 1–10. doi:10.1080/10406638.2017.1342666

## F

- Fellman, J.B., Hood, E., Spencer, R.G.M., 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnol. Oceanogr.* 55, 2452–2462. doi:10.4319/lo.2010.55.6.2452
- Feng, J., Hu, X., Yue, P.L., 2004. Novel Bentonite Clay-Based Fe–Nanocomposite as a Heterogeneous Catalyst for Photo-Fenton Discoloration and Mineralization of Orange II. *Environ. Sci. Technol.* 38, 269–275. doi:10.1021/es034515c
- Ferrarese, E., Andreottola, G., Oprea, I.A., 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *J. Hazard. Mater.* 152, 128–139. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.080
- Ferretto, N., Tedetti, M., Guigue, C., Mounier, S., Redon, R., Goutx, M., 2014. Identification and quantification of known polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in complex mixtures using fluorescence excitation-emission matrices and parallel factor analysis. *Chemosphere* 107, 344–353. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.12.087
- Fierer, N., Schimel, J.P., 2003. A proposed mechanism for the pulse in carbon dioxide production commonly observed following the rapid rewetting of a dry soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67, 798–805.
- Filip, J., Yngard, R.A., Siskova, K., Marusak, Z., Ettler, V., Sajdl, P., Sharma, V.K., Zboril, R., 2011. Mechanisms and Efficiency of the Simultaneous Removal of Metals and Cyanides by Using Ferrate(VI): Crucial Roles of Nanocrystalline Iron(III) Oxyhydroxides and Metal Carbonates. *Chem. - A Eur. J.* 17, 10097–10105. doi:10.1002/chem.201100711
- Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., Camel, V., 2005. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere* 59, 1427–1437. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.12.065
- Forsey, S.P., Thomson, N.R., Barker, J.F., 2010. Oxidation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons by permanganate. *Chemosphere* 79, 628–636. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.02.027

## G

- Gaboriau, H., Saada, A., 2001. Influence of heavy organic pollutants of anthropic origin on PAH retention by kaolinite. *Chemosphere* 44, 1633–1639.
- Gallard, H., de Laat, J., Legube, B., 1998. Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe-II/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mechanisms and simulation. *New J. Chem.* 22, 263–268. doi:10.1039/a708335a
- Gan, S., Lau, E. V., Ng, H.K., 2009. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *J. Hazard. Mater.* 172, 532–549. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.118
- Gan, S., Yap, C.L., Ng, H.K., Venny, 2013. Investigation of the impacts of ethyl lactate based Fenton treatment on soil quality for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 262, 691–700. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.09.023
- Gan, W., Sharma, V.K., Zhang, X., Yang, L., Yang, X., 2015. Investigation of disinfection byproducts formation in ferrate(VI) pre-oxidation of NOM and its model compounds followed by chlorination. *J. Hazard. Mater.* 292, 197–204. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.02.037
- Garrido-Ramírez, E.G., Theng, B.K., Mora, M.L., 2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Appl. Clay Sci.* 47, 182–192. doi:10.1016/j.clay.2009.11.044
- Gatliff, E., Volkering, F., 2019. PHYTO-INTEGRATED® Remediation: Expanding Phytoremediation by Combining Engineering, Treatment Media & Vegetation, in: *Aquaconsoil: Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources*. Antwerp, Belgium.
- Gauthier, T.D., Seitz, W.R., Grant, C.L., 1987. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values. *Environ. Sci. Technol.* 21, 243–8. doi:10.1021/es00157a003
- Georgi, A., Schierz, A., Trommler, U., Horwitz, C.P., Collins, T.J., Kopinke, F.-D., 2007. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Appl. Catal. B Environ.* 72, 26–36. doi:10.1016/j.apcatb.2006.10.009
- Geyer, T., Birk, S., Licha, T., Liedl, R., Sauter, M., 2007. Multitracer test approach to characterize reactive transport in karst aquifers. *Ground Water* 45, 36–45. doi:10.1111/j.1745-6584.2006.00261.x
- Ghislain, T., Faure, P., Biache, C., Michels, R., 2010. Air Oxidation : A Possible New Pathway for PAH Stabilization in Sediments and Soils. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8547–8552. doi:10.1021/es102832r
- Ghoshal, S., Pasion, C., Alshafie, M., 2004. Reduction of Benzene and Naphthalene Mass Transfer from Crude Oils by Aging-Induced Interfacial Films. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2102–2110. doi:10.1021/es034832j
- Girard, M.C., Walter, C., Rémy, J.-C., Berthelin, J., Morel, J.-L., 2011. *Sols et environnement*, 2ème édit. ed. Paris.
- Goi, A., Trapido, M., 2004. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: The fenton reagent versus ozonation. *Environ. Technol.* 25, 155–164. doi:10.1080/09593330409355448
- Gombos, E., Barkács, K., Felföldi, T., Vértés, C., Makó, M., Palkó, G., Zárny, G., 2013. Removal of organic matters in wastewater treatment by ferrate (VI)-technology. *Microchem. J.* 107, 115–120. doi:10.1016/j.microc.2012.05.019
- Gong, Z., Wang, X., Tu, Y., Wu, J., Sun, Y., Li, P., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbon removal from contaminated soils using fatty acid methyl esters. *Chemosphere* 79, 138–143. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.01.037

- Grathwohl, P., 1990. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on Koc correlations. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1687–1693. doi:10.1021/es00081a010
- Gryzenia, J., Cassidy, D., Hampton, D., 2009. Production and accumulation of surfactants during the chemical oxidation of PAH in soil. *Chemosphere* 77, 540–545. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.07.012
- Gu, H.W., Zhang, S.H., Wu, B.C., Chen, W., Wang, J.B., Liu, Y., 2018. A green chemometrics-assisted fluorimetric detection method for the direct and simultaneous determination of six polycyclic aromatic hydrocarbons in oil-field wastewaters. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 200, 93–101. doi:10.1016/j.saa.2018.04.014
- Gu, S., Gruau, G., Malique, F., Dupas, R., Petitjean, P., Gascuel-odoux, C., 2018. Drying / rewetting cycles stimulate release of colloidal-bound phosphorus in riparian soils. *Geoderma* 321, 32–41. doi:10.1016/j.geoderma.2018.01.015
- Guan, W., Xie, Z., Zhang, J., 2014. Preparation and Aromatic Hydrocarbon Removal Performance of Potassium Ferrate. *J. Spectrosc.* 2014, ID 171484, 8 pages. doi:10.1155/2014/171484

## H

- Haag, W.R., Hoigné, J., 1986. Singlet Oxygen in Surface Waters. 3. Photochemical Formation and Steady-State Concentrations in Various Types of Waters. *Environ. Sci. Technol.* 20, 341–348. doi:10.1021/es00146a005
- Haber, F., Weiss, J., 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London, Ser. A-Mathematical Phys. Sci.* 147, 332–351.
- Halverson, L., Jones, T., Firestone, M., 2000. Release of intracellular solutes by four soil bacteria exposed to dilution stress. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 1630–1637. doi:10.2136/sssaj2000.6451630x
- Han, Q., Wang, H., Dong, W., Liu, T., Yin, Y., Fan, H., 2015. Degradation of bisphenol A by ferrate(VI) oxidation: Kinetics, products and toxicity assessment. *Chem. Eng. J.* 262, 34–40. doi:10.1016/j.cej.2014.09.071
- Hanna, K., Kone, T., Medjahdi, G., 2008. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catal. Commun.* 9, 955–959. doi:10.1016/j.catcom.2007.09.035
- Hanser, O., Biache, C., Boulangé, M., Parant, S., Lorgeoux, C., Billet, D., Michels, R., Faure, P., 2015. Evolution of dissolved organic matter during abiotic oxidation of coal tar - comparison with contaminated soils under natural attenuation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 1431–1443. doi:10.1007/s11356-014-3465-8
- Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *J. Hazard. Mater.* 169, 1–15. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.137
- Haselow, J.S., Siegrist, R.L., Crimi, M., Jarosch, T., 2003. Estimating the Total Oxidant Demand for In Situ Chemical Oxidation Design. *Remediat. J. J. Environ. Cleanup Costs, Technol. Tech.* 13, 5–16. doi:10.1002/rem.10080
- Hatzinger, P.B., Alexander, M., 1995. Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability. *Environ. Sci. Technol.* 29, 537–545. doi:10.1021/es00002a033
- He, D., Guan, X., Ma, J., Yang, X., Cui, C., 2010. Influence of humic acids of different origins on oxidation of phenol and chlorophenols by permanganate. *J. Hazard. Mater.* 182, 681–688. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.086

- Homolková, M., Hrabák, P., Kolář, M., Černík, M., 2015. Degradability of hexachlorocyclohexanes in water using ferrate (VI). *Water Sci. Technol.* 71, 405–411. doi:10.2166/wst.2014.516
- Hoppe, R., Mader, K., 1990. Zur Konstitution von  $K_3[FeO_4]$ . *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* 586, 115–124. doi:10.1002/zaac.19905860116
- House, D. a., 1962. Kinetics and Mechanism of Oxidations by Peroxydisulfate. *Chem. Rev.* 62, 185–203. doi:10.1021/cr60217a001
- Hrabak, P., Homolkova, M., Waclawek, S., Cernik, M., 2016. Chemical degradation of PCDD/F in contaminated sediment. *Ecol. Chem. Eng. S-CHEMIA I Inz. Ekol. S* 23, 473–482. doi:10.1515/eces-2016-0034
- Huang, K.C., Couttenye, R.A., Hoag, G.E., 2002. Kinetics of Heat-Assisted Persulfate Oxidation of Methyl tert -Butyl Ether (MTBE). *Soil Sediment Contam. An Int. J.* 11, 447–448. doi:10.1080/20025891107717
- 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 ??-(4-pyridyl-1-oxide)-N-tert-butylnitron. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3436–3441. doi:10.1021/es970876e
- Huling, S.G., Pivetz, B.E., 2006. In-Situ Chemical Oxidation - Engineering Issue (No. ADA507297), Issue paper.
- Hwang, S., Cutright, T.J., 2003. Effect of expandable clays and cometabolism on PAH biodegradability. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 10, 277–80. doi:http://dx.doi.org.ezproxy.lib.calpoly.edu/10.1065/espr2003.08.167

## I

- Isosaari, P., Piskonen, R., Ojala, P., Voipio, S., Eilola, K., Lehmus, E., Itävaara, M., 2007. Integration of electrokinetics and chemical oxidation for the remediation of creosote-contaminated clay. *J. Hazard. Mater.* 144, 538–548. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.10.068
- ITRC, 2005. *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*, 2nd ed. Interstate Technol. Regul. Council.

## J

- Jiang, J., Lloyd, B., 2002. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Res.* 36, 1397–1408. doi:https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00358-X
- Jiang, J., Wang, S., 2003. Enhanced coagulation with potassium ferrate(VI) for removing humic substances. *Environ. Eng. Sci.* 20, 627–633. doi:10.1089/109287503770736140
- Jiang, J.Q., 2014. Advances in the development and application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89, 165–177. doi:10.1002/jctb.4214
- Jiang, J.Q., 2007. Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* 146, 617–623. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.075
- Jiang, J.Q., Panagouloupoulos, A., Bauer, M., Pearce, P., 2006a. The application of potassium ferrate for sewage treatment. *J. Environ. Manage.* 79, 215–220. doi:10.1016/j.jenvman.2005.06.009
- Jiang, J.Q., Wang, S., Panagouloupoulos, A., 2007. The role of potassium ferrate(VI) in the inactivation of *Escherichia coli* and in the reduction of COD for water remediation. *Desalination* 210, 266–273. doi:10.1016/j.desal.2006.05.051
- Jiang, J.Q., Wang, S., Panagouloupoulos, A., 2006b. The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. *Chemosphere* 63, 212–219.

doi:10.1016/j.chemosphere.2005.08.020

- Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, H., 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environ. Pollut.* 133, 71–84. doi:10.1016/j.envpol.2004.04.015
- Johnson, M.D., Sharma, K.D., 1999. Kinetics and mechanism of the reduction of ferrate by one-electron reductants. *Inorganica Chim. Acta* 293, 229–233. doi:10.1016/S0020-1693(99)00214-5
- Johnson, R., Johnson, P., McWhorter, D., Hinchee, R., Goodman, I., 1993. An overview of In situ air sparging. *Groundw. Monit. Remediat.* 13, 127–135.
- Jouannin, F., 2004. Etude de la mobilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans un sol industriel pollué.
- Jung, Y.S., Lim, W.T., Park, J., Kim, Y., 2009. Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. *Environ. Technol.* 30, 183–190. doi:10.1080/09593330802468848

## K

- Kakosová, E., Hrabák, P., Černík, M., Novotný, V., Czinnerová, M., Trögl, J., Popelka, J., Kuráň, P., Zoubková, L., Vrtoch, L., 2017. Effect of various chemical oxidation agents on soil microbial communities. *Chem. Eng. J.* 314, 257–265. doi:10.1016/j.cej.2016.12.065
- Kanel, S.R., Neppolian, B., Jung, H., Choi, H., 2004. Comparative Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Iron Oxide and Hydrogen Peroxide in Soil Slurries. *Environ. Eng. Sci.* 21, 741–751. doi:10.1089/ees.2004.21.741
- Keijzer, T., Van Gool, M., 2010. ISCO l'oxydation chimique in situ - Cahier SKB.
- Keith, L., Telliard, W., 1979. Special Report: Priority pollutants: I-a perspective view. *Environ. Sci. Technol.* 13, 416–423. doi:10.1021/es60152a601
- Kilbane, J.J., Chowdhary, P., Kayser, K.J., Misra, B., Jackowski, K.A., Srivastava, V.J., Sethu, G.N., Nikolov, A.D., Wasan, D.T., Hayes, T.D., 1997. Remediation of contaminated soils using foams. *L. Contam. Reclam.* 5, 41–54.
- Killian, P.F., Bruell, C.J., Liang, C., Marley, M.C., Killian, P.F., Bruell, C.J., Liang, C., Marley, M.C., 2007. Iron (II) Activated Persulfate Oxidation of MGP Contaminated Soil. *Soil Sediment Contam.* 16, 523–537. doi:10.1080/15320380701623206
- Kim, K., Gurol, M.D., 2005. Reaction of nonaqueous phase TCE with permanganate. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9303–9308. doi:10.1021/es050830i
- Kim, K.R., Owens, G., Kwon, S.I., So, K.H., Lee, D.B., Ok, Y.S., 2011. Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment. *Water, Air, Soil Pollut.* 214, 163–174. doi:10.1007/s11270-010-0412-2
- Kleineidam, S., Rügner, H., Grathwohl, P., 2004. Desorption kinetics of phenanthrene in aquifer material lacks hysteresis. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4169–4175. doi:10.1021/es034846p
- Knorr, B., Maloszewski, P., Krämer, F., Stumpp, C., 2016. Diffusive mass exchange of non-reactive substances in dual-porosity porous systems - column experiments under saturated conditions. *Hydrol. Process.* 30, 914–926. doi:10.1002/hyp.10620
- Kolář, M., Novák, P., Šišková, K.M., MacHala, L., Malina, O., Tuček, J., Sharma, V.K., Zbořil, R., 2016. Impact of inorganic buffering ions on the stability of Fe(VI) in aqueous solution: Role of the carbonate ion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 4415–4422. doi:10.1039/c5cp07543b
- Kong, L., 2004. Characterization of mineral oil, coal tar and soil properties and investigation of mechanisms that affect coal tar entrapment in and removal from porous media.
- Kong, S.H., Watts, R.J., Choi, J.H., 1998. Treatment of petroleum-contaminated soils using

iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere*. doi:10.1016/S0045-6535(98)00137-4

- Kretzschmar, R., 2004. Colloid-Facilitated Sorption and Transport, in: *Encyclopedia of Soils in the Environment*. pp. 276–284. doi:10.1016/b0-12-348530-4/00201-0
- Kretzschmar, R., Schafer, T., 2007. Metal Retention and Transport on Colloidal Particles in the Environment. *Elements* 1, 205–210. doi:10.2113/gselements.1.4.205
- Kuppusamy, S., Thavamani, P., Venkateswarlu, K., Lee, Y.B., Naidu, R., Megharaj, M., 2017. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere* 168, 944–968. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.10.115
- Kwan, W.P., Voelker, B.M., 2002. Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in The Presence of Iron and Iron Oxides. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1467–1476.

## L

- Lacina, P., Goold, S., 2015. Use of the ferrates (FeIV-VI) in combination with hydrogen peroxide for rapid and effective remediation of water - Laboratory and pilot study. *Water Sci. Technol.* 72, 1869–1878. doi:10.2166/wst.2015.414
- Lamichhane, S., Bal Krishna, K.C., Sarukkalige, R., 2017. Surfactant-enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: A review. *J. Environ. Manage.* 199, 46–61. doi:10.1016/j.jenvman.2017.05.037
- Lampi, M.A., Gurska, J., McDonald, K.I.C., Xie, F., Huang, X.-D., Dixon, D.G., Greenberg, B.M., 2006. Photoinduced toxicity of Polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia Magna*: Ultraviolet-mediated effects and the toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbon photoproducts. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 1079. doi:10.1897/05-276R.1
- Landais, P., Rochdi, A., 1990. Reliability of semiquantitative data extracted from transmission microscopy-Fourier transform infrared spectra of coal. *Energy & Fuels* 4, 290–295. doi:10.1021/ef00021a013
- Latimer, W.M., 1952. *Oxidation Potentials*, 2nd ed. Pr. ed.
- Laurent, F., Cébron, A., Schwartz, C., Leyval, C., 2012. Oxidation of a PAH polluted soil using modified Fenton reaction in unsaturated condition affects biological and physico-chemical properties. *Chemosphere* 86, 659–664. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.11.018
- Lee, B.-D., Hosomi, M., 2001. A hybrid Fenton oxidation–microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene. *Chemosphere* 43, 1127–1132. doi:10.1016/S0045-6535(00)00182-X
- Lee, B.-D., Nakai, S., Hosomi, M., 2002. Application of Fenton Oxidation to Remediate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Contaminated Soil. *J. Chem. Eng. JAPAN* 35, 582–586. doi:10.1252/jcej.35.582
- Lee, S., Ören, A.H., Benson, C.H., Dovantzis, K., 2012. Organoclays as Variably Permeable Reactive Barrier Media to Manage NAPLs in Ground Water. *J. Geotech. Geoenvironmental Eng.* 138, 115–127. doi:10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0000572
- Lee, Y., Um, I., Yoon, J., 2003. Ferrate ( VI ) Oxidation of Arsenite ( III ) and Subsequent Removal of Arsenate ( V ) by Iron ( III ) Coagulation Submitted to. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3–5.
- Lee, Y., von Gunten, U., 2010. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water Res.* 44, 555–566. doi:10.1016/j.watres.2009.11.045

- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 671–698. doi:10.1021/cr00018a003
- Lemaire, J., 2011. Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminées par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Lemaire, J., Buès, M., Kabeche, T., Hanna, K., Lemaire, J., Buès, M., Kabeche, T., Hanna, K., Simonnot, M., 2013a. Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 1261–1268. doi:0.1016/j.jece.2013.09.018
- Lemaire, J., Laurent, F., Leyval, C., Schwartz, C., Buès, M., Simonnot, M.-O., 2013b. PAH oxidation in aged and spiked soils investigated by column experiments. *Chemosphere* 91, 406–414. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.12.003
- Lemaire, J., Mora, V., Faure, P., Hanna, K., Buès, M., Simonnot, M.O., 2019. Chemical oxidation efficiency for aged, PAH-contaminated sites: An investigation of limiting factors. *J. Environ. Chem. Eng.* 7. doi:10.1016/j.jece.2019.103061
- Lemière, B., Seguin, J., Le Guern, C., Guyonnet, D., Baranger, P., Saada, A., 2008. Guide Sur Le Comportement des polluants dans le sol et les nappes.
- Li, C., Li, X.Z., Graham, N., 2005. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate. *Chemosphere* 61, 537–543. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.027
- Li, J.L., Chen, B.H., 2002. Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chem. Eng. Sci.* 57, 2825–2835. doi:10.1016/S0009-2509(02)00169-0
- Li, X., Li, P., Lin, X., Zhang, C., Li, Q., Gong, Z., 2008. Biodegradation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by microbial consortia in soil and slurry phases. *J. Hazard. Mater.* 150, 21–26. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.040
- Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., 2004. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. *Chemosphere* 55, 1225–1233. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.01.030
- Liang, C., Huang, C.F., Chen, Y.J., 2008. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water Res.* doi:10.1016/j.watres.2008.06.022
- Liang, C., Wang, Z., Bruell, C.J., 2007. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* 66, 106–113. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.026
- Liao, X., Wu, Z., Li, Y., Cao, H., Su, C., 2019. Effect of various chemical oxidation reagents on soil indigenous microbial diversity in remediation of soil contaminated by PAHs. *Chemosphere* 226, 483–491. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.03.126
- Liao, X., Wu, Z., Li, Y., Luo, J., Su, C., 2018. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by indigenous microbes combined with chemical oxidation. *Chemosphere* 213, 551–558. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.09.092
- Lim, M., Kim, M.J., 2010. Effectiveness of Potassium ferrate (K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) for simultaneous removal of heavy metals and natural organic matters from river water. *Water, Air, Soil Pollut.* 211, 313–322. doi:10.1007/s11270-009-0302-7
- Lin, S.-S., Gurol, M.D., 1998. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1417–1423. doi:10.1021/es970648k
- Lin, S., Yuan, B., Li, Y., Zhou, H., 2009. Preparation and Characterization of Encapsulated Potassium Ferrate as an in Situ Oxidant for Remediation of Ground Water, in: *International Symposium on Environmental Science and Technology*. Shanghai, PEOPLES R CHINA, pp. 1779–1783.
- Lin, S.H., Lo, C.C., 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.* 31, 2050–2056. doi:10.1016/S0043-1354(97)00024-9

- Lindsey, M.E., Xu, G., Lu, J., Tarr, M.A., 2003. Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins. *Sci. Total Environ.* 307, 215–229. doi:10.1016/S0048-9697(02)00544-2
- Liou, R.-M., Chen, S.-H., Hung, M.-Y., Hsu, C.-S., Lai, J.-Y., 2005. Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. *Chemosphere* 59, 117–125. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.09.080
- Liu, H., Chen, J., Wu, N., Xu, X., Qi, Y., Jiang, L., Wang, X., Wang, Z., 2019a. Oxidative degradation of chlorpyrifos using ferrate(VI): Kinetics and reaction mechanism. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 170, 259–266. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.11.132
- Liu, H., Pan, X., Chen, J., Qi, Y., Qu, R., Wang, Z., 2019b. Kinetics and mechanism of the oxidative degradation of parathion by Ferrate(VI). *Chem. Eng. J.* 365, 142–152. doi:10.1016/j.cej.2019.02.040
- Liu, S., Wang, B., Cui, B., Sun, L., 2008. Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe (VI) systems. *Fuel* 87, 422–428. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.029
- Lu, M.-C., Chen, J.-N., Huang, H.-H., 2002. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. *Chemosphere* 46, 131–136. doi:10.1016/S0045-6535(01)00076-5
- Lübcke-von Varel, U., Machala, M., Ciganek, M., Neca, J., Pencikova, K., Palkova, L., Vondracek, J., Löffler, I., Streck, G., Reifferscheid, G., Flückiger-Isler, S., Weiss, J.M., Lamoree, M., Brack, W., 2011. Polar Compounds Dominate in Vitro Effects of Sediment Extracts. *Environ. Sci. Technol.* 45, 2384–2390. doi:10.1021/es103381y
- Lundstedt, S., Haglund, P., Öberg, L., 2003. Degradation and formation of polycyclic aromatic compounds during bioslurry treatment of an aged gasworks soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 1413–1420. doi:10.1897/1551-5028(2003)22<1413:DAFOPA>2.0.CO;2
- Lundstedt, S., Persson, Y., Öberg, L., 2006. Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere* 65, 1288–1294. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.04.031
- Lundstedt, S., White, P.A., Lemieux, C.L., Lynes, K.D., Lambert, I.B., Öberg, L., 2007a. Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH- contaminated Sites. *Ambio* 36, 475–485. doi:10.1579/0044-7447(2007)36
- Luthy, Richard G, Ramaswami, A., Ghoshal, S., Merkel, W., 1993. Interfacial Films in Coal Tar Nonaqueous-Phase Liquid-Water Systems. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2914–2918. doi:10.1021/es00049a035

## M

- Mahjoub, B., Jayr, E., 2000. Phase Partition of Organic Pollutants Between Coal Tar and Water Under Variable Experimental Conditions.
- Maire, J., 2018. Développement de techniques pour la remédiation d' aquifères pollués par des composés organochlorés.
- Maire, J., Coyer, A., Fatin-rouge, N., 2015. Surfactant foam technology for in situ removal of heavy chlorinated. *J. Hazard. Mater.* 299, 630–638. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.07.071
- Maire, J., Fatin-rouge, N., 2017. Surfactant foam flushing for in situ removal of DNAPLs in shallow soils. *J. Hazard. Mater.* 321, 247–255. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.09.017
- Makky, E.A., Park, G.S., Choi, I.W., Cho, S. Il, Kim, H., 2011. Comparison of Fe(VI) (FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and ozone in inactivating *Bacillus subtilis* spores. *Chemosphere* 83, 1228–1233. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.03.030
- Manoli, K., Morrison, L.M., Sumarah, M.W., Nakhla, G., Ray, A.K., Sharma, V.K., 2019.

- Pharmaceuticals and pesticides in secondary effluent wastewater: Identification and enhanced removal by acid-activated ferrate(VI). *Water Res.* 148, 272–280. doi:10.1016/j.watres.2018.10.056
- Marin-Morales, MA ; Leme, DM ; Mazzeo, D., 2009. A Review of the hazardous effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on living organisms, in: Haines, PA; Hendrickson, M. (Ed.), *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Pollution, Health Effects and Chemistry*. Nova Science Publishers, pp. 1–49.
- Marley, M., DJ, H., Walsh, M., 1992. The Application of In Situ Air Sparging as an Innovative Soils and Ground Water Remediation Technology. *Groundw. Monit. Remediat.* 12, 137–145.
- Marschner, B., 1998. DOM-Enhanced Mobilization of Benzo(a)pyrene in a Contaminated Soil under Different Chemical Conditions. *Phys. Chem. Earth* 23, 199–203. doi:10.1016/S0079-1946(98)00013-5
- Martel, Richard, Gélinas, P., 1996. Residual diesel measurement in sand columns after surfactant alcohol washing. *Ground Water* 34, 162–167. doi:10.1111/j.1745-6584.1996.tb01876.x
- Martel, R, Gélinas, P., 1996. Surfactant solutions developed for NAPL recovery in contaminated aquifers. *Ground Water* 34, 143–154.
- Martel, R., Lefebvre, R., Gélinas, P.J., 1998. Aquifer washing by micellar solutions: 2. DNAPL recovery mechanisms for an optimized alcohol-surfactant-solvent solution. *J. Contam. Hydrol.* 30, 1–31. doi:10.1016/S0169-7722(97)00030-2
- Matta, R., Chiron, S., 2018. Oxidative degradation of pentachlorophenol by permanganate for ISCO application. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 39, 651–657. doi:10.1080/09593330.2017.1309077
- Matta, R., Hanna, K., Chiron, S., 2008. Oxidation of phenol by green rust and hydrogen peroxide at neutral pH. *Sep. Purif. Technol.* 61, 442–446. doi:10.1016/j.seppur.2007.12.005
- Matta, R., Hanna, K., Chiron, S., 2007. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Sci. Total Environ.* 385, 242–251. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.06.030
- Mecozzi, R., Di Palma, L., Merli, C., 2006. Experimental in situ chemical peroxidation of atrazine in contaminated soil. *Chemosphere* 62, 1481–1489. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.06.011
- Mercer, J.W., Cohen, R.M., 1990. A review of immiscible fluids in the subsurface : properties, models, characterization and remediation. *J. Contam. Hydrol.* 6, 107–163. doi:https://doi.org/10.1016/0169-7722(90)90043-G
- Minisci, F., Citterio, A., Giordano, C., 1983. Electron-transfer processes: peroxydisulfate, a useful and versatile reagent in organic chemistry. *Acc. Chem. Res.* 16, 27–32. doi:10.1021/ar00085a005
- Mohan, S.V., Kisa, T., Ohkuma, T., Kanaly, R.A., Shimizu, Y., 2006. Bioremediation technologies for treatment of PAH-contaminated soil and strategies to enhance process efficiency. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 5, 347–374. doi:10.1007/s11157-006-0004-1
- Mohanty, S.K., Saiers, J.E., Ryan, J.N., 2015. Colloid Mobilization in a Fractured Soil during Dry–Wet Cycles: Role of Drying Duration and Flow Path Permeability. *Environ. Sci. Technol.* 49, 9100–9106. doi:https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00889
- Monfort, O., Usman, M., Soutrel, I., Hanna, K., 2019. Ferrate(VI) based chemical oxidation for the remediation of aged PCB contaminated soil: Comparison with conventional oxidants and study of limiting factors. *Chem. Eng. J.* 355, 109–117. doi:10.1016/j.cej.2018.08.116
- Morgan, T.J., George, A., Davis, D.B., Herod, A.A., Kandiyoti, R., 2008. Optimization of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR methods for structural characterization of acetone and pyridine

- soluble/insoluble fractions of a coal tar pitch. *Energy and Fuels* 22, 1824–1835. doi:10.1021/ef700715w
- Moura, F.C.C., Araujo, M.H., Costa, R.C.C., Fabris, J.D., Ardisson, J.D., Macedo, W.A.A., Lago, R.M., 2005. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites. *Chemosphere* 60, 1118–1123. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.12.076
- Mualem, Y., 1976. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 12, 513–522. doi:10.1029/WR012i003p00513
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Eng. Geol.* 60, 371–380. doi:10.1016/S0013-7952(00)00117-4
- Mumtaz, M.M., George, J.D., 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons, U.S. Department of Health and Human Services. doi:10.3109/15569529909037564
- Munoz, M., de Pedro, Z.M., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2015. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review. *Appl. Catal. B Environ.* 176–177, 249–265. doi:10.1016/j.apcatb.2015.04.003
- Murmann, R.K., Robinson, P.R., 1974. Experiments utilizing FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> for purifying water. *Water Res.* 8, 543–547. doi:10.1016/0043-1354(74)90062-1
- Musa Bandowe, B.A., Sobocka, J., Wilcke, W., 2011. Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in urban soils of Bratislava, Slovakia: Patterns, relation to PAHs and vertical distribution. *Environ. Pollut.* 159, 539–549. doi:10.1016/j.envpol.2010.10.011

## N

- Nadejde, C., Neamtu, M., Hodoroaba, V.D., Schneider, R.J., Paul, A., Ababei, G., Panne, U., 2015. Green Fenton-like magnetic nanocatalysts: Synthesis, characterization and catalytic application. *Appl. Catal. B Environ.* 176–177, 667–677. doi:10.1016/j.apcatb.2015.04.050
- Naidu, R., 2014. Remediating soils: Bioavailability as a tool in site management, in: *The 10th SETAC Europe Special Science Symposium*. Brussels.
- Nam, J., Kim, I., Kwon, J., Kim, Y., 2016. Applications of electrochemical ferrate(VI) for degradation of trichloroethylene in the aqueous phase. *Desalin. WATER Treat.* 57, 5138–5145. doi:10.1080/19443994.2014.1001440
- Nam, K., Rodriguez, W., Kukor, J.J., 2001. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere* 45, 11–20. doi:10.1016/S0045-6535(01)00051-0
- Ndjou'ou, A.C., Cassidy, D., 2006. Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil. *Chemosphere* 65, 1610–1615. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.03.036
- Neta, P., Madhavan, V., Zemel, H., Fessenden, R.W., 1977. Rate Constants and Mechanism of Reaction of SO<sub>4</sub> with Aromatic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 163–164. doi:10.1021/ja00443a030
- Neveux, N., Aubertin, N., Gerardin, R., Evrard, O., 1994. Stabilized Ferrates (VI): Synthesis Method and Applications, in: Klute, R., Hahn, H.H. (Eds.), *Chemical Water and Wastewater Treatment III*. Springer, Berlin, Heidelberg, Proceedings of the 6th Gothenburg Symposium 1994 June 20 – 22, 1994 Gothenburg, Sweden, pp. 95–103. doi:10.1007/978-3-642-79110-9\_7
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced

- oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* 98, 33–50. doi:10.1016/S0304-3894(02)00282-0
- Ngoc, T.D.T., Lewandowska, J., Bertin, H., 2007. Etude expérimentale de la dispersion dans un milieu à double porosité en condition saturée et insaturée ., in: 18ème Congrès Français de Mécanique.
- Ngoc, T.D.T., Lewandowska, J., Vauclin, M., Bertin, H., 2011. Two-scale modeling of solute dispersion in unsaturated double-porosity media: Homogenization and experimental validation. *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.* 35, 1536–1559. doi:10.1002/nag.967
- Nguyen, T.D., Phan, N.H., Do, M.H., Ngo, K.T., 2011. Magnetic Fe<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> (M:Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. *J. Hazard. Mater.* 185, 653–661. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.068
- NIOSH, 1977. Criteria for a Recommended Standard: Occupational Exposure to Coal Tar Products. U.S. Dep. Heal. Educ. Welf.
- Norman, R.O.C., 1979. Tilden Lecture. Applications of e.s.r. spectroscopy to kinetics and mechanism in organic chemistry. *Chem. Soc. Rev.* 8. doi:10.1039/cs9790800001

## O

- O'Carroll, D.M., Sleep, B.E., 2009. Role of NAPL thermal properties in the effectiveness of hot water flooding. *Transp. Porous Media* 79, 393–405. doi:10.1007/s11242-008-9329-2
- Osgerby, I., 2006. ISCO technology overview: Do you really understand the chemistry?, in: 20th Annual International Conference on Soils, Sediments and Water - Book CONTAMINATED SOILS, SEDIMENTS AND WATER. pp. 287–308. doi:10.1109/TITS.2014.2335151
- Ostrosi, E., 2007. Synthèse des ferrates ( VI ) de métaux alcalins en utilisant le chlore comme oxydant.
- Ovejero, G., Sotelo, J.L., Martínez, F., Melero, J.A., Gordo, L., 2001. Wet Peroxide Oxidation of Phenolic Solutions over Different Iron-Containing Zeolitic Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 3921–3928. doi:10.1021/ie000896g

## P

- Palmroth, M.R.T., Langwaldt, J.H., Aunola, T.A., Goi, A., Münster, U., Puhakka, J.A., Tuhkanen, T.A., 2006. Effect of Modified Fenton's Reaction on Microbial Activity and Removal of PAHs in Creosote Oil Contaminated Soil. *Biodegradation* 17, 29–39. doi:10.1007/s10532-005-6060-3
- Pardo, Fernando, Peluffo, M., Santos, A., Romero, A., 2016. Optimization of the application of the Fenton chemistry for the remediation of a contaminated soil with polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91, 1763–1772. doi:10.1002/jctb.4767
- Pardo, F., Santos, A., Romero, A., 2016. Fate of iron and polycyclic aromatic hydrocarbons during the remediation of a contaminated soil using iron-activated persulfate: A column study. *Sci. Total Environ.* 566–567, 480–488. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.04.197
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem.* 31, 1765–1781. doi:10.1016/S0146-6380(00)00124-8
- Pathak, H., Kantharia, D., Malpani, A., Madamwar, D., 2009. Naphthalene degradation by *Pseudomonas* sp. HOB1: In vitro studies and assessment of naphthalene degradation efficiency in simulated microcosms. *J. Hazard. Mater.* 166, 1466–1473. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.074

- Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J., Sanromán, M.A., 2010. Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *J. Hazard. Mater.* 177, 1–11. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.055
- Pedersen, D.U., Durant, J.L., Penman, B.W., Crespi, C.L., Hemond, H.F., Lafleur, A.L., Cass, G.R., 2004. Human-Cell Mutagens in Respirable Airborne Particles in the Northeastern United States. 1. Mutagenicity of Fractionated Samples. *Environ. Sci. Technol.* 38, 682–689. doi:10.1021/es0347282
- Peings, V., 2014. Le ferrate (VI) de potassium : optimisation de sa synthèse par voie hétérogène à une échelle semi-industrielle et applications au traitement des eaux, de polluants modèles aux effluents réels.
- Peings, V., Frayret, J., Pigot, T., 2015. Mechanism for the oxidation of phenol by sulfatoferrate(VI): Comparison with various oxidants. *J. Environ. Manage.* 157, 287–296. doi:10.1016/j.jenvman.2015.04.004
- Peings, V., Pigot, T., Baylere, P., Sotiropoulos, J.-M., Frayret, J., 2017. Removal of pharmaceuticals by a potassium ferrate(VI) material: from practical implementation to reactivity prediction. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 3, 699–709. doi:10.1039/C7EW00038C
- Peluffo, M., Pardo, F., Santos, A., Romero, A., 2016. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. *Sci. Total Environ.* 563–564, 649–656. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.034
- Peng, L., Wang, L., Hu, X., Wu, P., Wang, Xueqing, Huang, C., Wang, Xiangyang, Deng, D., 2016. Ultrasound assisted, thermally activated persulfate oxidation of coal tar DNAPLs. *J. Hazard. Mater.* 318, 497–506. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.07.014
- Pennington, D.E., Haim, A., 1968. Stoichiometry and mechanism of the chromium(II)-peroxydisulfate reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3700–3704. doi:10.1021/ja01016a017
- Pepino Minetti, R.C., Macaño, H.R., Britch, J., Allende, M.C., 2017. In situ chemical oxidation of BTEX and MTBE by ferrate: pH dependence and stability. *J. Hazard. Mater.* 324, 448–456. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.11.010
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B Environ.* 47, 219–256. doi:10.1016/j.apcatb.2003.09.010
- Pernot, A., Ouvrard, S., Leglize, P., Faure, P., 2013. Protective role of fine silts for PAH in a former industrial soil. *Environ. Pollut.* 179, 81–87. doi:10.1016/j.envpol.2013.03.068
- Petri, B.G., Thomson, N.R., Urynowicz, M.A., 2011a. Fundamentals of ISCO using permanganate, in: Siegrist, R.L., Crimi, M., Simpkin, T.J. (Eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. pp. 89–138. doi:10.1007/978-1-4419-7826-4
- Petri, B.G., Watts, R.J., Teel, A.L., Huling, S.G., Brown, R.A., 2011b. Fundamentals of ISCO using Hydrogen Peroxide, in: Siegrist, R.L., Crimi, M., Simpkin, T.J. (Eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. pp. 33–88. doi:10.1007/978-1-4419-7826-4
- Petri, B.G., Watts, R.J., Tsitonaki, A., Crimi, M., Thomson, N.R., Teel, A.L., 2011c. Fundamentals of isco using persulfate, in: *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. pp. 147–185.
- Peyton, G.R., 1993. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. *Mar. Chem.* 41, 91–103. doi:10.1016/0304-4203(93)90108-Z
- Philippe, N., Davarzani, H., Marcoux, M., Colombano, S., Kaifas, D., Triger, A., Klein, P.Y., 2017. Thermal enhancement of coal tar pumping in saturated porous media, in: *Aquaconsoil: Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources*. Lyon, France.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., Mackay, A., 2006. *Advanced Oxidation Processes for Organic*

- Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 1–84. doi:10.1080/10643380500326564
- Plimmer, M., Ltd), (GEA, 2019. Integration of innovative geotechnical and environmental solutions enables site redevelopment and protects sensitive off-site receptor from petroleum hydrocarbons, in: *Aquaconsoil: Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources*. Antwerp, Belgium.
- Portois, C., Boeije, C.S., Bertin, H.J., Atteia, O., 2018a. Foam for Environmental Remediation : Generation and Blocking Effect. *Transp. Porous Media* 124, 787–801. doi:10.1007/s11242-018-1097-z
- Portois, C., Essouayed, E., Annable, M.D., Guiserix, N., Joubert, A., Atteia, O., 2018b. Field demonstration of foam injection to confine a chlorinated solvent source zone. *J. Contam. Hydrol.* 214, 16–23. doi:10.1016/j.jconhyd.2018.04.003
- Pourbaix, M., 1966. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon press. Brussels.
- Prucek, R., Tuček, J., Kolařík, J., Filip, J., Marušák, Z., Sharma, V.K., Zbořil, R., 2013. Ferrate(VI)-Induced Arsenite and Arsenate Removal by In Situ Structural Incorporation into Magnetic Iron(III) Oxide Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 47, 3283–3292. doi:10.1021/es3042719
- Prucek, R., Tuček, J., Kolařík, J., Hušková, I., Filip, J., Varma, R.S., Sharma, V.K., Zbořil, R., 2015a. Ferrate(VI)-prompted removal of metals in aqueous media: Mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2319–2327. doi:10.1021/es5048683

## R

- Rai, P.K., Lee, J., Kailasa, S.K., Kwon, E.E., Tsang, Y.F., Ok, Y.S., Kim, K.H., 2018. A critical review of ferrate(VI)-based remediation of soil and groundwater. *Environ. Res.* 160, 420–448. doi:10.1016/j.envres.2017.10.016
- Ramseier, M.K., Peter, A., Traber, J., von Gunten, U., 2011. Formation of assimilable organic carbon during oxidation of natural waters with ozone, chlorine dioxide, chlorine, permanganate, and ferrate. *Water Res.* 45, 2002–2010. doi:10.1016/j.watres.2010.12.002
- Ranc, B., 2017. Oxydation chimique in situ de la zone non saturée de sols contaminés par du goudron de houille : du laboratoire au terrain. Université de Lorraine.
- Ranc, B., Faure, P., Croze, V., Lorgeoux, C., Simonnot, M.O., 2017. Comparison of the effectiveness of soil heating prior or during in situ chemical oxidation (ISCO) of aged PAH-contaminated soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 11265–11278. doi:10.1007/s11356-017-8731-0
- Ranc, B., Faure, P., Croze, V., Simonnot, M.O., 2016. Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *J. Hazard. Mater.* 312, 280–297. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.03.068
- Reddy, K.R., Ala, P.R., Sharma, S., Kumar, S.N., 2006. Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil. *Eng. Geol.* 85, 132–146. doi:10.1016/j.enggeo.2005.09.043
- Rhodes, E.O., 1945. The chemical nature of coal tar, in: Lowry, H. (Ed.), *Chemistry of Coal Utilization*, Volume 2. New York, pp. 1287–1370.
- Rigg, T., Taylor, W., Weiss, J., 1954. The rate constant of the bimolecular reaction between hydrogen peroxide and ferrous ion. *Experientia* 10, 202–203. doi:10.1007/BF02159268
- Rivas, F.J., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical

- oxidation based treatments. *J. Hazard. Mater.* 138, 234–251. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.07.048
- Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Acedo, B., 2000. Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification. *J. Hazard. Mater.* 75, 89–98. doi:10.1016/S0304-3894(00)00196-5
- Rodriguez, S., Vasquez, L., Costa, D., Romero, A., Santos, A., 2014. Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere* 101, 86–92. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.12.037
- Ruffini Castiglione, M., Giorgetti, L., Becarelli, S., Siracusa, G., Lorenzi, R., Di Gregorio, S., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: bioaugmentation of autochthonous bacteria and toxicological assessment of the bioremediation process by means of *Vicia faba* L. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 7930–7941. doi:10.1007/s11356-016-6049-y
- Rush, J.D.J., Zhao, Z., Bielski, B.H.J.B., 1996. Reaction of Ferrate(VI)/Ferrate(V) with Hydrogen Peroxide and Superoxide Anion - A Stopped-Flow and Premix Pulse Radiolysis Study. *Free Radic. Res.* 24, 187–198. doi:10.3109/10715769609088016
- Russo, L., Rizzo, L., Belgiorno, V., 2010. PAHs contaminated soils remediation by ozone oxidation. *Desalin. Water Treat.* 23, 161–172. doi:10.5004/dwt.2010.1990
- Ryan, J.N., Elimelech, M., 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 107, 1–56.
- Ryan, J.N., Gschwend, P.M., 1994. Effects of ionic strength and flow rate on colloid release: Relating kinetics to intersurface potential energy. *J. Colloid Interface Sci.* doi:10.1006/jcis.1994.1139

## S

- Sabhi, S., Kiwi, J., 2001. Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. *Water Res.* 35, 1994–2002. doi:10.1016/S0043-1354(00)00460-7
- Sahl, J., Munakarta-Marr, J., 2006. The effects of ISCO on microbiological processes : a review. *Remediat. J.* 16, 57–70.
- Scherr, K.E., Vasilieva, V., Lantschbauer, W., Nahold, M., 2016. Composition and Dissolution of a Migratory, Weathered Coal Tar Creosote DNAPL. *Front. Environ. Sci.* 4, 1–10. doi:10.3389/fenvs.2016.00061
- Schink, T., Waite, T.D., 1980. Inactivation of f2 virus with ferrate (VI). *Water Res.* 14, 1705–1717. doi:10.1016/0043-1354(80)90106-2
- Schlages, I., Meyer, D., Palm, W.-U., Ruck, W., 2008. Identification, Quantification and Distribution of Pac-Metabolites, Heterocyclic Pac and Substituted Pac in Groundwater Samples of Tar-Contaminated Sites From Germany. *Polycycl. Aromat. Compd.* 28, 320–338. doi:10.1080/10406630802377807
- Schreyer, J.M., Ockerman, L.T., 1951. Stability of the Ferrate (VI) Ion in Aqueous Solution. *Anal. Chem.* 23, 1312–1314. doi:10.1143/PTP.28.1026
- Schreyer, J.M., Thompson, G.W., Ockerman, L.T., Douglas, B.E., Snyder, M.K., Moeller, T., 1953. Potassium Ferrate(VI). *Inorg. Synth.* 4, 164–168. doi:10.1002/9780470132357.ch54
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D., 2005. *Environmental organic chemistry*, Second Edi. ed.
- Seung-Mok, L., Diwakar, T., 2009. Application of ferrate(VI) in the treatment of industrial wastes containing metal-complexed cyanides: A green treatment. *J. Environ. Sci.* 21, 1347–1352. doi:10.1016/S1001-0742(08)62425-0
- Sharma, V.K., 2013. Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: Kinetics and

- mechanism. *Coord. Chem. Rev.* 257, 495–510. doi:10.1016/j.ccr.2012.04.014
- Sharma, V.K., 2008. Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, and Fe(VI): Kinetics assessment. *Chemosphere* 73, 1379–1386. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.08.033
- Sharma, V.K., Chen, L., Zboril, R., 2016. Review on High Valent Fe(VI) (Ferrate): A Sustainable Green Oxidant in Organic Chemistry and Transformation of Pharmaceuticals. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 18–34. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01202
- Sharma, V.K., Mishra, S.K., 2006. Ferrate(VI) oxidation of ibuprofen: A kinetic study. *Environ. Chem. Lett.* 3, 182–185. doi:10.1007/s10311-005-0002-5
- Sharma, V.K., Smith, J.O., Millero, F.J., 1997. Ferrate(VI) oxidation of hydrogen sulfide. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2486–2491. doi:10.1021/es960755z
- Siegrist, R.L., Crimi, M., Brown, R.A., 2011. In Situ Chemical Oxidation: Technology Description and Status. pp. 1–32. doi:10.1007/978-1-4419-7826-4\_1
- Sillanpaa, M., Pirkanniemi, K., 2001. Recent Developments in Chelate Degradation. *Environ. Technol.* 22, 791–801. doi:10.1080/095933322086180322
- Silva, A., Delerue-Matos, C., Fiúza, A., 2005. Use of solvent extraction to remediate soils contaminated with hydrocarbons. *J. Hazard. Mater.* 124, 224–229. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.022
- Silva, P.T. de S. e, Silva, V.L. da, Neto, B. de B., Simonnot, M.-O., 2009. Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.* 161, 967–973. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.042
- Simone, L., (Arcadis), 2019. ISCO with fracturing: challenges of full-scale application at an operative site, in: *Aquaconsoil: Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources*. Antwerp, Belgium.
- Simonnot, M.-O., Croze, V., 2012. Traitement des sols et nappes par oxydation chimique in situ. *Tech. l'Ingénieur Procédés c.*
- Sirguy, C., Tereza de Souza e Silva, P., Schwartz, C., Simonnot, M.-O., 2008a. Impact of chemical oxidation on soil quality. *Chemosphere* 72, 282–289. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.01.027
- Smith, F., Eckle, T., Osterholm, R., Stickel, R., 1966. Manufacture of coal tars and pitches, A.J. Hoibe. ed, *Bituminous materials: Asphalts, tars and pitches Volume III: Coal tar and pitches*. New York.
- Song, Y., Fang, G., Zhu, C., Zhu, F., Wu, S., Chen, N., Wu, T., Wang, Y., Gao, J., Zhou, D., 2019. Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: An in situ pilot-scale study. *Chem. Eng. J.* 355, 65–75. doi:10.1016/j.cej.2018.08.126
- Song, Y.R., Ma, J.W., 2013. A Review of Ferrates (VI) Oxidation of Organic Compounds. *Adv. Mater. Res.* 774–776, 556–559. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.774-776.556
- Sra, K.S., Thomson, N.R., Barker, J.I.M.F., 2010. Persistence of Persulfate in Uncontaminated Aquifer Materials. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3098–3104. doi:10.1021/es903480k
- Sverdrup, L.E., Ekelund, F., Krogh, P.H., Nielsen, T., Johnsen, K., 2002. Soil microbial toxicity of eight polycyclic aromatic compounds: Effects on nitrification, the genetic diversity of bacteria, and the total number of protozoans. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 1644–1650. doi:10.1002/etc.5620210815
- Sweijen, T., Aslannejad, H., Hassanizadeh, S.M., 2017. Capillary pressure–saturation relationships for porous granular materials: Pore morphology method vs. pore unit assembly method. *Adv. Water Resour.* 107, 22–31. doi:10.1016/j.advwatres.2017.06.001
- Sylvester, P., Rutherford, L.A., Gonzalez-Martin, A., Kim, J., Rapko, B.M., Lumetta, G.J., 2001. Ferrate treatment for removing chromium from high-level radioactive tank waste. *Environ. Sci. Technol.* 35, 216–221. doi:10.1021/es001340n

## T

- Talaiekhosani, A., Eskandari, Z., Bagheri, M., Talaei, M.R., Salari, M., 2016. Hydrogen sulfide and organic compounds removal in municipal wastewater using ferrate (VI) and ultraviolet radiation. *Environ. Heal. Eng. Manag.* 4, 7–14. doi:10.15171/ehem.2017.02
- Taylor, L.T., Jones, D.M., 2001. Bioremediation of coal tar PAH in soils using biodiesel. *Chemosphere* 44, 1131–1136. doi:10.1016/S0045-6535(00)00344-1
- Tedetti, M., Guigue, C., Goutx, M., 2010. Utilization of a submersible UV fluorometer for monitoring anthropogenic inputs in the Mediterranean coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 350–362. doi:10.1016/j.marpolbul.2009.10.018
- Teel, A.L., Finn, D.D., Schmidt, J.T., Cutler, L.M., Watts, R.J., 2007. Rates of Trace Mineral-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide. *J. Environ. Eng.* 133, 853–859. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2007)133:8(853)
- Thompson, S., Riggensbach, J., Brown, R.A., Hines, J., Haselow, J., 2006. Catalyzed persulfate remediation of chlorinated and recalcitrant compounds in soil, in: *Proceedings of the Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds.* doi:10.1037/a0021925
- Thomson, N.R., Fraser, M.J., Lamarche, C., Barker, J.F., Forsey, S.P., 2008. Rebound of a coal tar creosote plume following partial source zone treatment with permanganate. *J. Contam. Hydrol.* 102, 154–171. doi:10.1016/j.jconhyd.2008.07.001
- Tian, Z., Vila, J., Wang, H., Bodnar, W., Aitken, M.D., 2017. Diversity and Abundance of High-Molecular-Weight Azaarenes in PAH-Contaminated Environmental Samples. *Environ. Sci. Technol.* 51, 14047–14054. doi:10.1021/acs.est.7b03319
- Tolosa, I., Bayona, J.M., Albaigés, J., 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2495–2503. doi:10.1021/es950647x
- Totsche, K.U., Kögel-knabner, I., Haas, B., Geisen, S., Scheibke, R., 2003. Preferential flow and aging of NAPL in the unsaturated soil zone of a hazardous waste site : implications for contaminant transport. *J. PLANT Nutr. SOIL Sci.* 166, 102–110.
- Touraud, E., Crone, M., Thomas, O., 1998. Rapid diagnosis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in contaminated soils with the use of ultraviolet detection, in: *Field Analytical Chemistry and Technology.* p. Vol 2, 221-229. doi:https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6521(1998)2:4<221::AID-FACT4>3.0.CO;2-W
- Touzé, S., Ignatadis, 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.
- Travina, O., Kozlov, Y., Purnal, A., Rod'ko, I., 1999. Synergism of the action of sulfite oxidation initiators, iron and peroxydisulfate ions. *Russ. J. Phys. Chem.* 73, 1215–1219.
- Trellu, C., Mousset, E., Pechaud, Y., Huguenot, D., van Hullebusch, E.D., Esposito, G., Oturan, M.A., 2016. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review. *J. Hazard. Mater.* 306, 149–174. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.12.008
- Tsapin, A.I., Goldfeld, M.G., McDonald, G.D., Nealson, K.H., Moskovitz, B., Solheid, P., Kemner, K.M., Kelly, S.D., Orlandini, K.A., 2000. Iron(VI): Hypothetical Candidate for the Martian Oxidant. *Icarus* 147, 68–78. doi:10.1006/icar.2000.6437
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Siegrist, R.L., Bjerg, P.L., 2010. In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate : A Review. *Environ. Sci. Technol.* 40, 55–91. doi:10.1080/10643380802039303

- Tsitonaki, A., Smets, B.F., Bjerg, P.L., 2008. Effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms. *WATER Res.* 42, 1013–1022. doi:10.1016/j.watres.2007.09.018
- Tunega, D., Gerzabek, M.H., Haberhauer, G., Totsche, K.U., Lischka, H., 2009. Model study on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 330, 244–249. doi:10.1016/j.jcis.2008.10.056

## U

- United State Environmental Protection Agency US EPA, 1996. A Citizen's Guide to Solvent Extraction, EPA 542-F-96-003.
- Usman, M., 2011. Formation of mixed FeII-FeIII oxides and their reactivity to catalyze chemical oxidation: Remediation of hydrocarbon contaminated soils.
- Usman, M., Chaudhary, A., Biache, C., Faure, P., Hanna, K., 2016a. Effect of thermal pre-treatment on the availability of PAHs for successive chemical oxidation in contaminated soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 1371–1380. doi:10.1007/s11356-015-5369-7
- Usman, M., Faure, P., Hanna, K., Abdelmoula, M., Ruby, C., 2012a. Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination. *Fuel* 96, 270–276. doi:10.1016/j.fuel.2012.01.017
- Usman, M., Faure, P., Lorgeoux, C., Ruby, C., Hanna, K., 2013. Treatment of hydrocarbon contamination under flow through conditions by using magnetite catalyzed chemical oxidation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 22–30. doi:10.1007/s11356-012-1016-8
- Usman, M., Faure, P., Ruby, C., Hanna, K., 2012b. Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation. *Appl. Catal. B Environ.* 117–118, 10–17. doi:10.1016/j.apcatb.2012.01.007
- Usman, M., Faure, P., Ruby, C., Hanna, K., 2012c. Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils. *Chemosphere* 87, 234–240. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.01.001
- Usman, M., Hanna, K., Haderlein, S., 2016b. Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: A critical review of major limitations and counter-strategies. *Sci. Total Environ.* 569, 179–190. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.135

## V

- Valdés-Solís, T., Valle-Vigón, P., Álvarez, S., Marbán, G., Fuertes, A.B., 2007. Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route as a highly active Fenton catalyst. *Catal. Commun.* 8, 2037–2042. doi:10.1016/j.catcom.2007.03.030
- van Genuchten, M., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892–898.
- VanNess, K., Rasmuson, A., Ron, C.A., Johnson, W.P., 2019. A Unified Force and Torque Balance for Colloid Transport: Predicting Attachment and Mobilization under Favorable and Unfavorable Conditions. *Langmuir* 35, 9061–9070. doi:10.1021/acs.langmuir.9b00911
- Veignie, E., Rafin, C., Landy, D., Fourmentin, S., Surpateanu, G., 2009. Fenton degradation assisted by cyclodextrins of a high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbon benzo[a]pyrene. *J. Hazard. Mater.* 168, 1296–1301. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.012
- Venny, Gan, S., Kiat, H., 2012a. Modified Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon ( PAH )-contaminated soils and the potential of bioremediation as post-treatment. *Sci. Total Environ.* 419, 240–249. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.12.053

- Venny, Gan, S., Ng, H.K., 2012b. Inorganic chelated modified-Fenton treatment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils. *Chem. Eng. J.* 180, 1–8. doi:10.1016/j.cej.2011.10.082
- Venny, Gan, S., Ng, H.K., 2012c. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. *Chem. Eng. J.* 213, 295–317. doi:10.1016/j.cej.2012.10.005
- Vidonish, J.E., Zygourakis, K., Masiello, C.A., Sabadell, G., Alvarez, P.J.J., 2016. Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils: A Review of Technology Innovation for Sustainable Remediation. *Engineering* 2, 426–437. doi:10.1016/J.ENG.2016.04.005
- Viglianti, C., Hanna, K., De Brauer, C., Germain, P., 2006. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged-contaminated soil using cyclodextrins: Experimental study. *Environ. Pollut.* 140, 427–435. doi:10.1016/j.envpol.2005.08.002
- Vikesland, P.J., Heathcock, A.M., Rebodos, R.L., Makus, K.E., 2007. Particle size and aggregation effects on magnetite reactivity toward carbon tetrachloride. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5277–5283. doi:10.1021/es062082i
- Vithanage, M., Rajapaksha, A.U., Tang, X., Thiele-Bruhn, S., Kim, K.H., Lee, S.E., Ok, Y.S., 2014. Sorption and transport of sulfamethazine in agricultural soils amended with invasive-plant-derived biochar. *J. Environ. Manage.* 141, 95–103. doi:10.1016/j.jenvman.2014.02.030
- Voinov, M.A., Pagán, J.O.S., Morrison, E., Smirnova, T.I., Smirnov, A.I., 2011. Surface-mediated production of hydroxyl radicals as a mechanism of iron oxide nanoparticle biotoxicity. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 35–41. doi:10.1021/ja104683w

## W

- Wagner, W.F., Gump, J.R., Hart, E.N., 1952. Factors Affecting the Stability of Aqueous Potassium Ferrate(VI) Solutions. *Anal. Chem.* 24, 1497–1498. doi:10.1021/ac60069a037
- Waisner, S., Medina, V.F., Asce, M., Morrow, A.B., Nestler, C.C., 2008. Evaluation of Chemical Treatments for a Mixed Contaminant Soil. *J. Environ. Eng.* 134, 743–749. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2008)134:9(743)
- Waldemer, R., Tratnyek, P.G., 2006. Kinetics of Contaminant Degradation by Permanganate. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1055–1061. doi:10.1021/es051330s
- Walling, C., Goosen, A., 1973. Mechanism of the Ferric Ion Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide . Effect of Organic Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2987–2991. doi:10.1021/ja00790a042
- Walling, C., Kato, S., 1971. Oxidation of alcohols by Fenton's reagent. Effect of copper ion. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4275–4281. doi:10.1021/ja00746a031
- Wang, C., Klammerth, N., Messele, S.A., Singh, A., Belosevic, M., El-Din, M.G., 2016. Comparison of UV/hydrogen peroxide, potassium ferrate(VI), and ozone in oxidizing the organic fraction of oil sands process-affected water (OSPW). *Water Res.* 100, 476–485. doi:10.1016/j.watres.2016.05.037
- Wang, W., Liu, G., Shen, J., Chang, H., Li, R., Du, J., Yang, Z., Xu, Q., 2015. Reducing polycyclic aromatic hydrocarbons content in coal tar pitch by potassium permanganate oxidation and solvent extraction. *J. Environ. Chem. Eng. Biochem. Pharmacol.* 3, 1513–1521. doi:10.1016/j.jece.2015.05.024
- Watts, R., Udell, M., Mosen, R., 1993. USE OF IRON MINERALS IN OPTIMIZING THE PEROXIDE TREATMENT OF CONTAMINATED SOILS. *WATER Environ. Res.* 65, 839–844. doi:10.2175/WER.65.7.5
- Watts, R.J., 2011. Enhanced Reactant-Contaminant Contact through the Use of Persulfate In

Situ Chemical Oxidation (ISCO).

- Watts, R.J., Kong, S., Dippre, M., Barnes, W.T., 1994. Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater.* 39, 33–47. doi:10.1016/0304-3894(94)00055-7
- Watts, R.J., Stanton, P.C., Howsawkung, J., Teel, A.L., 2002. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Res.* 36, 4283–4292. doi:10.1016/S0043-1354(02)00142-2
- Watts, R.J., Teel, A.L., 2005. Chemistry of Modified Fenton's Reagent (Catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Propagations–CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation. *J. Environ. Eng.* 131, 612–622. doi:10.1061/(asce)0733-9372(2005)131:4(612)
- Weber, W.J., Huang, W., 1996. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions, in: *Environmental Science and Technology*. pp. 881–888. doi:10.1021/es950329y
- Wehrer, M., Rennert, T., Mansfeldt, T., Totsche, K.U., 2011. Contaminants at Former Manufactured Gas Plants: Sources, Properties, and Processes. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41, 1883–1969. doi:10.1080/10643389.2010.481597
- Wehrer, M., Totsche, K.U., 2005. Determination of effective release rates of polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved organic carbon by column outflow experiments. *Eur. J. Soil Sci.* 56, 803–813. doi:10.1111/j.1365-2389.2005.00716.x
- Wenclawiak, B.W., Jensen, T.E., Richert, J.F.O., 1993. GC / MS-FID analysis of BSTFA derivatized polar components of diesel particulate matter ( NBS SRM-1650 ) extract \* 808–812.
- Whelan, G., Sims, R., 1992. Oxidation of Recalcitrant Organics in Subsurface Systems. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 9, 245–265. doi:10.1089/hwm.1992.9.245
- Wilson, J., Pivetz, T., Ashley, P., Jacobs, D., Strauss, W., Menkedickb, J., Dixona, S., Tsai, H.-C., Brown, V., Friedman, W., Galke, W., Clark, S., 2006. Evaluation of HUD-funded lead hazard control treatments at 6 years post-intervention. *Environ. Res.* 102, 237–248. doi:10.1016/j.envres.2006.04.007
- Wood, R., 1958. The heat, free energy and entropy of the ferrate(vi) ion. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2038–2041. doi:10.1021/ja01542a002
- Wu, Y., Prulho, R., Brigante, M., Dong, W., Hanna, K., Mailhot, G., 2017. Activation of persulfate by Fe ( III ) species : Implications for 4- tert -butylphenol degradation. *J. Hazard. Mater.* 322, 380–386. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.10.013
- Wu, Y., Teng, Y., Li, Z., Liao, X., Luo, Y., 2008. Potential role of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) oxidation by fungal laccase in the remediation of an aged contaminated soil. *Soil Biol. Biochem.* 40, 789–796. doi:10.1016/j.soilbio.2007.10.013
- Xue, W., Warshawsky, D., 2005. Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* doi:10.1016/j.taap.2004.11.006
- Xue, X., Hanna, K., Despas, C., Wu, F., Deng, N., 2009. Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at neutral pH. *J. Mol. Catal. A Chem.* 311, 29–35. doi:10.1016/j.molcata.2009.06.016
- Yang, B., Ying, G.G., Zhao, J.L., Liu, S., Zhou, L.J., Chen, F., 2012. Removal of selected endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) during ferrate(VI) treatment of secondary wastewater effluents. *Water Res.* 46, 2194–2204. doi:10.1016/j.watres.2012.01.047
- Yang, W., Wang, Y., Shang, J., Liu, K., Sharma, P., Liu, J., Li, B., 2017. Antagonistic effect of humic acid and naphthalene on biochar colloid transport in saturated porous media. *Chemosphere* 189, 556–564. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.09.060

- Yang, Y., Ratté, D., Smets, B., Pignatello, J., Grasso, D., 2001. Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption. *Chemosphere* 43, 1013–1021. doi:10.1016/S0045-6535(00)00498-7
- Yap, C.L., Gan, S., Ng, H.K., 2015. Feasibility of treating aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated soils using ethyl lactate-based Fenton treatment via parametric and kinetic studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 329–342. doi:10.1007/s11356-014-3199-7
- Yap, C.L., Gan, S., Ng, H.K., 2011. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere* 83, 1414–1430. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.01.026
- Yap, C.L., Gan, S., Ng, H.K., 2010. Application of vegetable oils in the treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 177, 28–41. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.078
- Yin, P., Hu, Z., Song, X., Liu, J., Lin, N., 2016. Activated persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid (PFOA) in groundwater under acidic conditions. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 13. doi:10.3390/ijerph13060602
- Yngard, R.A., Sharma, V.K., Filip, J., Zboril, R., 2008. Ferrate(VI) Oxidation of Weak-Acid Dissociable Cyanides. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3005–3010. doi:10.1021/es0720816
- You, K., Fu, J.X., Tang, Y.L., Zhao, Y.H., Lan, Y.Y., 2010. Study on Stability of Ferrate (VI) under the Effect of the Buffering Agent and the Strong Oxidizer. *Adv. Mater. Res.* 113–116, 2319–2322. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.2319
- Yu, H., Song, Y., Tu, X., Du, E., Liu, R., Peng, J., 2013. Assessing removal efficiency of dissolved organic matter in wastewater treatment using fluorescence excitation emission matrices with parallel factor analysis and second derivative synchronous fluorescence. *Bioresour. Technol.* 144, 595–601. doi:10.1016/j.biortech.2013.07.025

## Z

- Zamfirescu, D., Grathwohl, P., 2001. Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. *J. Contam. Hydrol.* 53, 407–427. doi:10.1016/S0169-7722(01)00176-0
- Zazo, J., Casas, J., Mohedano, A., Rodriguez, J., 2006. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 65, 261–268. doi:10.1016/j.apcatb.2006.02.008
- Zhang, J., Zhuang, J., Gao, L., Zhang, Y., Gu, N., Feng, J., Yang, D., Zhu, J., Yan, X., 2008. Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles. *Chemosphere* 73, 1524–1528. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.05.050
- Zhang, X., Lei, H., Chen, K., Liu, Z., Wu, H., Liang, H., 2012. Effect of potassium ferrate (K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) on sludge dewaterability under different pH conditions. *Chem. Eng. J.* 210, 467–474. doi:10.1016/j.cej.2012.09.013
- Zhao, D., Liao, X., Yan, X., Huling, S.G., Chai, T., Tao, H., 2013. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. *J. Hazard. Mater.* 254–255, 228–235. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.03.056
- Zhou, Z., Jiang, J.Q., 2015. Treatment of selected pharmaceuticals by ferrate(VI): Performance, kinetic studies and identification of oxidation products. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 106, 37–45. doi:10.1016/j.jpba.2014.06.032
- Zhu, Y., Zhu, R., Xi, Y., Zhu, J., Zhu, G., He, H., 2019. Strategies for Enhancing the Heterogeneous Fenton Catalytic Reactivity: A review. *Appl. Catal. B Environ.* 255, 117739. doi:10.1016/j.apcatb.2019.05.041
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., 1998. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of DOM in soils subjected to drying. *Chemosphere* 38, 45–50.

# ANNEXES



## ANNEXES

Annexe 1. Le site pilote, une ancienne cokerie.....	295
Annexe 2. Tomographie par absorption des rayons X.....	301
Annexe 3. Analyse d'identification approfondie du chromatogramme (GCMS) du DNAPL..	306
Annexe 4. Courbes de drainage-imbibition obtenues sur les réplicats de colonnes de billes de verre.....	310
Annexe 5. Evolutions des paramètres des lixiviats – colonnes de billes de verre.....	311
Annexe 6. Identification des CAP-O formés suite aux oxydations.....	313



# 1. Annexe 1 : Le site pilote, une ancienne cokerie

Le projet BIOXYVAL est lié à un partenaire industriel : Arcelor-Mittal, par la mise à disposition d'un site atelier sur lequel différentes techniques pourront être expérimentées par l'intermédiaire d'essais pilotes. Les matériaux (sols et DNAPL) nécessaires aux essais réalisés au laboratoire proviennent de ce site.

Cette friche industrielle d'une ancienne cokerie de Lorraine est un site atelier du réseau Safir (<http://www.safir-network.com>). A l'origine, le site abritait un complexe sidérurgique (hauts fourneaux) ainsi que sa propre cokerie. Les volumes et la dispersion des polluants hérités de ces activités au droit du site rendent les traitements traditionnels inabornables techniquement et financièrement. Ce site est toutefois loin d'être un cas isolé, et les enjeux auxquels le projet BIOXYVAL veut répondre, tant sanitaires que fonciers, sont donc importants.

Dans le domaine de la dépollution des sols, la multiplicité et la diversité des facteurs pouvant interagir avec le traitement mis en œuvre (ne serait-ce que les différences de composition chimiques et minéralogiques d'un sol) sont telles que chaque site représente une étude de cas à part entière, d'où l'importance d'effectuer des essais (laboratoire et/ou pilote) pour adapter le traitement utilisé par la suite sur site. La compréhension des mécanismes et du fonctionnement d'un traitement de dépollution nécessite donc tout d'abord une bonne connaissance du milieu dans lequel il pourra être appliqué. C'est pourquoi ce rapide « état des lieux » souhaite décrire les paramètres clés de ce site pilote.

La friche industrielle de l'ancienne cokerie est située sur la rive gauche du méandre d'une rivière en Lorraine.

Les données discutées ci-après proviennent de la synthèse de nombreux rapports fournis par le propriétaire du site (Arcelor Mittal) suite à des investigations, diagnostics et des travaux de dépollution déjà effectués, ainsi que de livrables remis par les partenaires du consortium BIOXYVAL. Dans le cadre de ce travail, la localisation du site est confidentielle, c'est pourquoi nous ne ferons pas de référence détaillée à ces documents.

## 1.1. Contexte Historique et géographique

### 1.1.1. Contexte historique

La Lorraine est une région très ferrifère. Des traces d'exploitation des mines et d'établissement de forges remontent au XIV<sup>ème</sup> siècle, mais l'implantation d'une usine sidérurgique sur le site étudié date du XIX<sup>ème</sup> siècle. Le site a d'abord abrité un complexe sidérurgique (à l'Ouest de la parcelle pilote) dont les résidus de fonderie ont d'abord été déposés au droit la cokerie. Les matériaux constituant le crassier ont ensuite été utilisés comme remblais pour rehausser et mettre le terrain à niveau avant extension.

En 1912 la cokerie est mise en service avec une première série d'équipements comprenant entre autres : 45 fours, une installation de récupération des sous-produits dont des dégoudronneurs, une usine à benzol, des laveurs chimiques, une distillerie de goudrons, une usine à gaz, un sécheur de sulfates et un système de distillation des eaux ammoniacales. L'activité se développe avec la construction de 118 nouveaux fours, d'un gazomètre et d'une station de débenzolage, ainsi que l'installation (vers 1920) d'une zone de rétention des sous-produits (crassier sidérurgique) au Sud-Ouest de la parcelle pilote. Le site est endommagé

durant la seconde Guerre Mondiale, puis reconstruit dès 1950 et développé, avec l'apparition de 3 groupes de désessenciement<sup>6</sup> de capacité de stockage de 60 m<sup>3</sup> d'huile et 270 m<sup>3</sup> de benzols.

En janvier 1970 l'usine sidérurgique cesse son activité. Le démantèlement des installations de la cokerie est réalisé entre 1973 et 1977.

Le plan (Figure 93) représente les anciennes localisations des différentes unités sur le site.

En 1985, le propriétaire du site cède la partie Ouest du terrain au syndicat intercommunal pour la reconversion du bassin de l'emploi. Une zone d'activité économique y est alors aménagée avec de nouvelles industries, artisanats et entreprises de service.

Ce n'est qu'en 1993 que les premières législations définissent la politique de gestion des sites et sols pollués en France, induisant les premiers diagnostics et la mise sous surveillance de ce site (1998) avec l'implantation de piézomètres de suivi. Les premières investigations révèlent de nombreuses structures enterrées et indiquent la présence de substances a priori dangereuses (déchets comme des fûts vides ou contenant de l'huile, des graisses, sols recouverts d'hydrocarbures, des cuves et canalisations non purgées, présence de goudrons...).

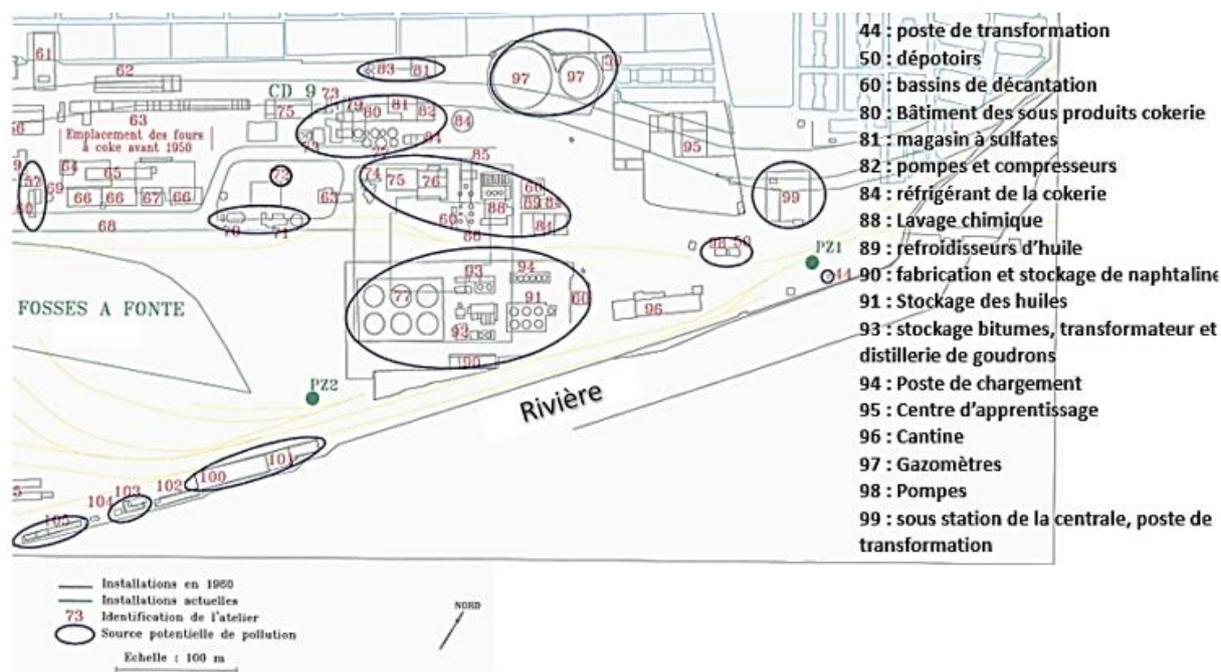


Figure 93 - Principales sources potentielles de pollution en fonction des anciennes activités du site, le complexe sidérurgique (hauts fourneaux, aciérie, laminoirs...) se trouvent à l'Ouest de la fosse à fontes (figure adaptée d'un rapport interne)

Plusieurs arrêtés préfectoraux sont rédigés à partir de 2004 (le dernier datant de 2012) pour identifier puis effectuer la surveillance de cette contamination industrielle, et pour rechercher les traitements les plus adaptés (coûts/avantages) pour réhabiliter le site.

Dès lors, de nombreux diagnostics vont se succéder dans le but de cerner l'étendue de la pollution, sa composition et son évolution par rapport aux cours d'eaux.

<sup>6</sup> Le procédé de désessenciement consiste à séparer d'un fluide les composés facilement liquéfiables (ex. condenser un solvant d'une phase gazeuse), synonyme de dégazolinage.

Des séoles<sup>7</sup> sont mises à jour ainsi qu'un ancien bac de chargement contenant des matériaux goudronneux. Des phases pures de NAPL sont retrouvées dans de nombreux puits/fosses creusés lors des diagnostics du sous-sol. En 2008, les terres polluées par les goudrons sont estimées à 8 350 m<sup>3</sup> (sur 1,2 ha), avec 28 000 m<sup>3</sup> de terres peu ou pas impactées qui seraient à déplacer pour excaver les terres polluées.

En 2010, une première campagne de dépollution est effectuée par le pompage et curage du bac de chargement. Plus de 220 tonnes de matériaux goudronneux sont récupérés et éliminés.

Au 1<sup>er</sup> janvier 2014, cette friche devient le site atelier du projet BIOXYVAL.

### **1.1.2. Contexte urbain et cadastral**

Le site atelier est situé proche d'une agglomération comptant environ 8000 habitants, dont 4000 logent dans un rayon de 5 km. Le centre-ville lui-même jouxte la partie Nord-Ouest de la friche.

La partie Ouest du site abrite aujourd'hui un parc d'activité s'étendant sur 5,5 hectares. Les diagnostics montrent qu'une partie de ces bâtiments est construite au-dessus d'une zone source de pollution. Au total, la friche de cette cokerie s'étend aujourd'hui sur 2,9 ha.

## **1.2. Contexte hydrogéologique**

### **1.2.1. Contexte géologique**

L'altitude moyenne du site est d'environ 175 m<sub>NGF</sub>.

Le site de l'ancienne cokerie a été construit sur des alluvions récents de la rivière avoisinante (assez hétérogènes, de type argilo-sableuses, graves et sableuses) qui peuvent contenir des galets calcaires (issus des calcaires du Bajocien dans lesquels les alluvions se sont creusés) et des minerais ferreux (formations ferrifères de l'Aalénien, érodées au niveau de la rivière). Ils reposent sur les marnes du Toarcien. Comme énoncé précédemment, le niveau du sol a été rehaussé et aplani à l'aide des remblais issus du crassier sidérurgique (Figure 94).

Les coupes types, au droit du terrain étudié, varient selon l'emplacement. En surface, des remblais (limons et sables/laitiers/mâchefers) sont rencontrés sur 1 à 5 m. Ils reposent sur les alluvions de la rivière (sables et graviers dans une matrice limoneuse, traversé de passées de galets ou de limons) d'une puissance de 2 à 6 m. Les marnes toarciennes sont donc rencontrées vers 6-8 m de profondeur, voire 9-10 m en limite Sud du site.

---

<sup>7</sup> Terme employé pour décrire des structures enterrées de type cuve ou canalisation

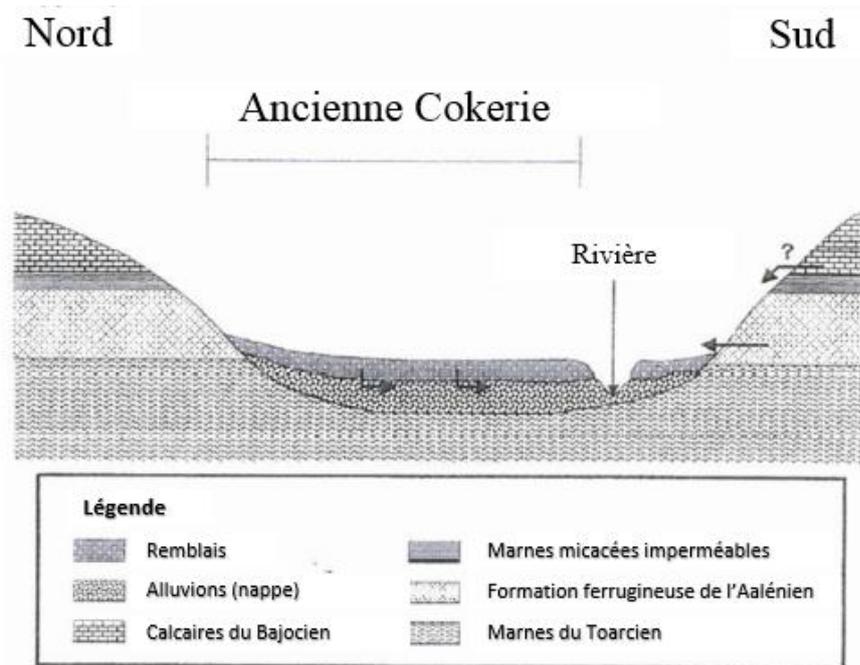


Figure 94 - Contexte géologique en vue en coupe au droit de l'ancienne cokerie (figure adaptée d'un rapport interne)

### 1.2.2. Contexte hydrologique

La nappe traversant le site est une nappe alluviale en communication avec la rivière bordant le site. L'aquifère au droit du site présente une perméabilité d'environ  $5.10^{-3}$  m/s, et une transmissivité de l'ordre de  $2.10^{-4}$  à  $1.10^{-2}$  m<sup>2</sup>/s.

La vitesse d'écoulement réelle de la nappe au droit de la zone source ciblée peut être estimée à l'aide de l'équation 29 :

$$V_{\text{écoulement}} = \frac{K \cdot i}{P_E} \quad \text{Équation 37}$$

Avec :

$V_{\text{écoulement}}$  : la vitesse réelle (m/s)

$K$  : la perméabilité (m/s)

$i$  : le gradient hydraulique au droit de la zone étudiée, correspond au dénivelé de hauteur d'eau/distance (-)

$P_E$  : la porosité efficace

La perméabilité moyenne du site a été mesurée à  $3,3.10^{-4}$  m/s (rapport interne). Le gradient hydraulique n'a pas été mesuré précisément au niveau de la zone source mais peut être estimé à l'aide des courbes piézométriques : un dénivelé de 1,02 m<sub>NGF</sub> est mesuré à une distance variant de 30 à 50 m au niveau du pilote, donnant un gradient de [0,020 ; 0,031]. La porosité efficace correspond à l'eau circulant au sein de la porosité. Pour une nappe libre, cette porosité efficace peut être assimilée au coefficient d'emménagement de la nappe (Castany, 1968). Celui-ci est mesuré à 9% (rapport interne). Le calcul permet donc d'estimer une vitesse d'écoulement de l'ordre de  $v = [7,3-11,5].10^{-5}$  m/s soit environ 6,3-9,8 m/j.

D'un point de vue hydrologique, les apports en eau traversent une vallée calcaire très urbanisée et comportant d'anciennes mines ennoyées. L'eau est de ce fait de mauvaise qualité et comporte des teneurs élevés en ions ammonium, phosphate et sulfate (issus de la dissolution de gypse des exhaustes miniers).

Des analyses ont été faites sur les eaux souterraines lors des diverses campagnes de diagnostic depuis 1993. Ces études montrent que le pH des eaux fluctue sur l'ensemble des piézomètres et au cours du temps, entre 6,7 et 8,5 avec une valeur moyenne de 7,5. La conductivité des eaux varie entre 735 et 3110  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , avec une valeur moyenne à 1 497  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### 1.2.2.1. Risque d'exposition

La proximité du centre-ville, de quartiers résidentiels et de la nouvelle zone d'activité (au droit d'une partie de la zone source) est un facteur à prendre en compte pour une exposition aux émanations gazeuses.

L'aquifère est exploité à 4 km en aval du site pour l'alimentation en eau de procédé de certaines industries. Aucune utilisation en eau potable ou agricole n'est signalée dans les environs.

La pêche est en revanche pratiquée sur le cours d'eau, ce qui peut présenter un risque d'exposition sur le long terme sachant que parmi les polluants organiques, les CAP sont hydrophobes, donc lipophiles, et de fait probablement bioaccumulables dans les organismes vivants.

## 1.3. Pollutions mesurées sur site

Les activités des usines sidérurgiques et de la cokerie, ainsi que le mélange de remblais et des alluvions naturels constituant le sol du site, ont conduit à de nombreuses contaminations. Parmi les composés organiques, BTEX et HAP-CAP sont les principaux constituants de la pollution du site, avec la présence de plusieurs zones de phases pures (goudrons) observées en divers endroits du site (Figure 95). Ces goudrons ne présentent pas tous les mêmes caractéristiques/compositions selon leur localisation (goudrons indurés, pâteux ou liquides, DNAPL et LNAPL).

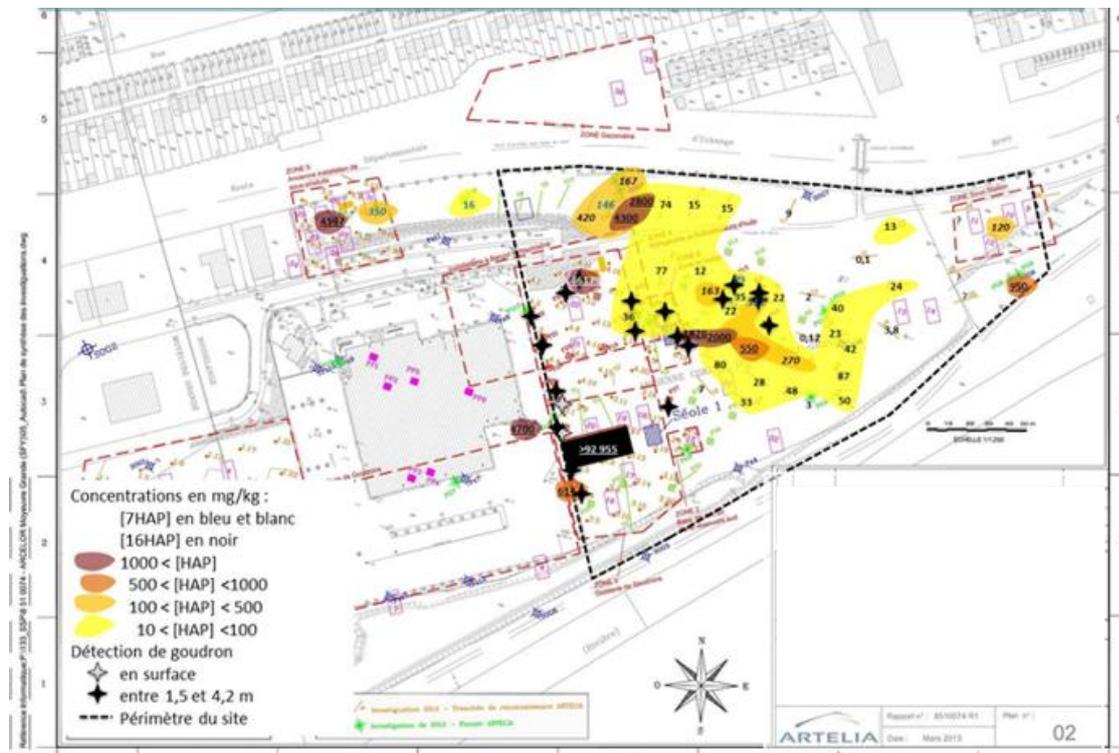


Figure 95 - Localisation de phases pures de goudrons (points noirs) à différentes profondeurs (ZNS et ZS) et mesures de la teneur en HAP des sols (maillage non exhaustif) (plan adapté d'un rapport interne)

Des hydrocarbures aliphatiques (HCT) ont également été détectés parmi les contaminations organiques.

De nombreux composés inorganiques sont également présents, comme des éléments traces métalliques (ETM) essentiellement contenus dans la terre (faibles concentrations mesurées dans les eaux de nappe), ainsi que des cyanures.

#### 1.4.Conclusion

Le site pilote du projet BIOXYVAL, friche d'une ancienne cokerie, présente des zones de contamination organique élevée (zones sources) avec la présence de phases pures de DNAPL dans l'aquifère, et un vaste panache de pollutions de moindre concentration s'étendant sur tout le site et probablement au-delà. Si la contamination est principalement constituée d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP, CAP) ou monocycliques (BTEX), des teneurs parfois élevées en hydrocarbures aliphatiques (HCT), cyanures, et éléments traces métalliques (ETM) sont également présentes dans les sols.

L'état des lieux apporte des informations sur la composition du terrain, mélange d'alluvions naturels et de remblais sidérurgiques et sur les eaux de nappes traversant le site.

Cette friche est localisée aux portes d'une ville, et une zone d'activité a été construite, vraisemblablement, au droit d'une zone source.

Le contexte dans lequel le projet de recherche BIOXYVAL a vu le jour, et l'état des lieux du site pilote, mettent en lumière plusieurs points clés importants :

- Même si cette thèse cible spécifiquement la dégradation des Composés Aromatiques Polycycliques, les autres polluants présents dans le sol vont jouer un rôle lors de l'oxydation, soit en consommant une partie de l'oxydant, soit en interagissant avec les sous-produits d'oxydation. Le risque de remobiliser d'autres composés doit être pris en compte, en vue d'une application sur le terrain.

- L'état des lieux a révélé une forte variabilité de composition des goudrons présents sur site. Même à quelques mètres de distance, les phases organiques pures (et de fait les zones sources) peuvent présenter des proportions différentes en éléments de faible poids moléculaire, ce qui peut induire des réactivités variables pour l'oxydation (les composés de haut poids moléculaire nécessitant une plus forte dose d'oxydant pour être dégradés), et une gestion différente de la mise en œuvre (quantité d'oxydant, ou éventuellement type d'oxydant, pour le traitement des composés aliphatiques par exemple).

- La connaissance des vitesses d'écoulements dans le milieu poreux, ainsi que les paramètres de l'eau de nappe (conductivité, pH...) sont également des facteurs importants pour ajuster les expériences de laboratoire et tenter d'approcher des conditions comparables.

Ce travail de thèse, bien que mené de façon autonome, est compris dans un schéma d'ensemble, comme un chaînon dans une succession de traitements, porté par le projet BIOXYVAL. Le choix d'un traitement par oxydation chimique est dépendant de l'état du sol à traiter, et notamment des concentrations et répartition des polluants. Un trop fort résiduel de phases pures (DNAPL), constitué de composés de hauts poids moléculaires donc consommateurs en oxydant, peut présenter un verrou rédhibitoire pour un traitement chimique, du point de vue de la faisabilité technique et économique. L'étape préliminaire de pompage est donc cruciale. Ce pompage par soutien thermique présente un autre avantage : l'apport de chaleur, en plus de favoriser la remobilisation des phases pures, va (i) améliorer la disponibilité de la pollution et (ii) peut également servir d'accélérateur ou de catalyseur à la réaction chimique d'oxydation si le traitement est appliqué rapidement suite au pompage.

## 2. Annexe 2 : Tomographie par absorption des rayons X

Des essais d'analyse en **tomographie par absorption de rayons X** ont été effectués au cours des expériences en colonne (cf. Chapitre IV) sur des carottages du milieu poreux pour tenter de visualiser l'évolution du milieu (notamment du dépôt organique et/ou de minéraux sur les parois des grains de terre ou des billes de verre après oxydation).

La tomographie est une technique non destructive puissante pour visualiser les phases de différentes densités par interactions rayonnement-matière. L'analyse multidirectionnelle de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière permet de reconstruire une image 3D de l'objet et d'en connaître la structure interne par coupes. Selon la taille et la composition, différentes résolutions pourront être atteintes (par exemple, l'acier a un pouvoir absorbant important vis-à-vis des rayons X et atténue le signal).

Ces analyses ont été effectuées par M. Christophe Morlot de la plateforme Tomographie-X du laboratoire GeoRessources, à l'aide d'un Nanotom Ge-Phoenix 180 Kv selon un réglage de 2-4h d'acquisition pour 1500-3000 images collectées, résolution de l'ordre de 17 - 32  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ , nacelle à température ambiante. Les échantillons mesurés sont des carottes de 2,5 cm de diamètre, pour environ 4cm de hauteur (tube en verre) contenant des billes de verre ou de la terre dopés de DNAPL et noyés dans de l'eau. Des mesures ont été réalisées sur les matériaux initiaux dopés de DNAPL dans des flacons (tests de faisabilité) puis sur des carottes prélevées dans les colonnes avant (après le lavage à l'eau chaude issues des colonnes de contrôle) ou après l'oxydation lors du démontage (zone centrale, à environ 2 cm du cône haut). Ces carottes ont ensuite été recouvertes d'un film téflon pour limiter l'évaporation et les odeurs.

### *1/ Tests de faisabilité*

Les premiers essais pour visualiser la faisabilité de la technique pour différencier le DNAPL, ayant une densité proche de l'eau, ont été effectués dans un flacon en verre (3 cm de diamètre), remplis de billes de verre ou de terre, d'eau et dopé par quelques gouttes de DNAPL (celui-ci est donc présent en grande quantité). La résolution obtenue par les réglages fins du tomographe est de 25  $\mu\text{m}$  (Figure 96).

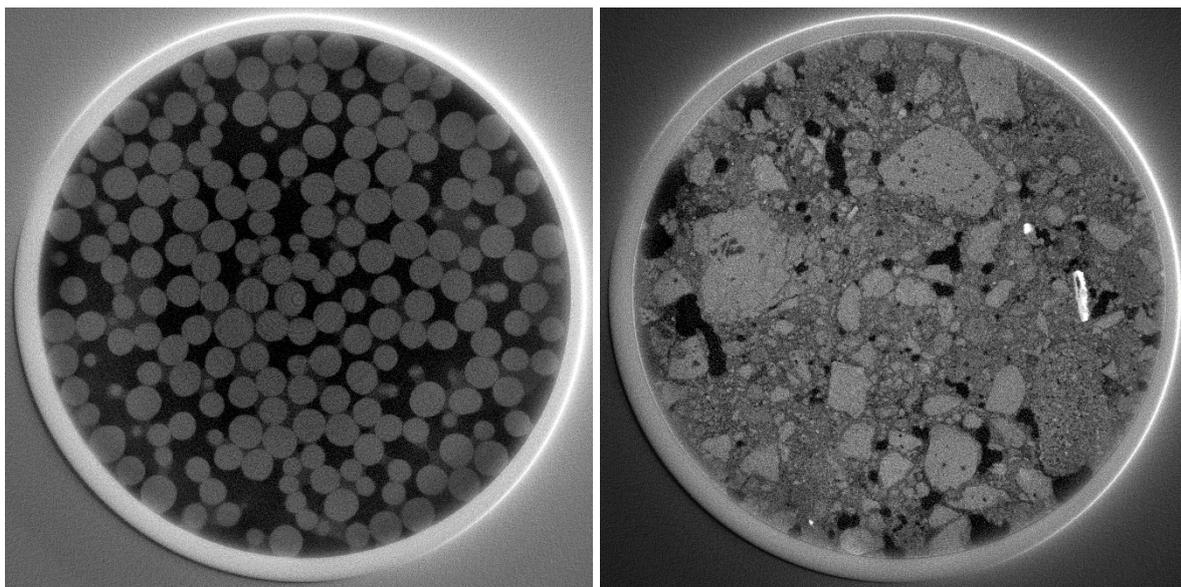


Figure 96 - Tomographie par absorbance des rayons X : deux coupes transversales d'un échantillon de billes de verre (gauche) ou de terre (droite) dopés par du DNAPL (quelques gouttes) et noyé dans de l'eau. Les phases les plus denses sont les plus claires (billes ou minéraux), les plus sombre étant les moins denses (noir : de l'air)

En zoomant sur certaines zones (certaines strates) de l'échantillon de billes de verre, il est possible de voir une nuance de gris dans les espaces entre les billes, qui peuvent être attribués à l'eau (gris foncé) et au DNAPL (gris clair), les tâches les plus sombres étant des bulles d'air piégées dans le lit de billes (Figure 97).

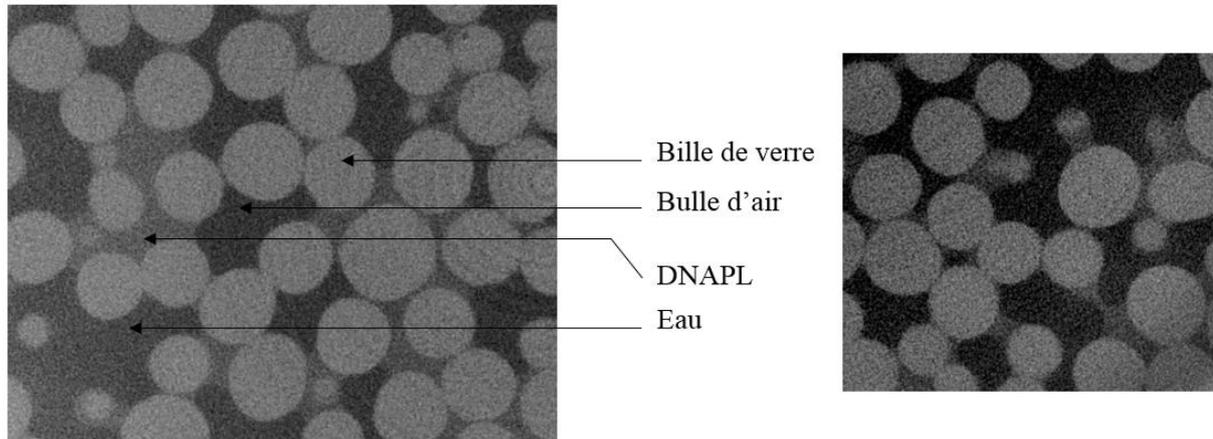


Figure 97 - Tomographie par absorbanse des rayons X : zoom sur une coupe de l'échantillon de billes de verre dopées par du DNAPL, différentes nuances de gris semblent indiquer la présence de phase pure de DNAPL

Malgré la forte résolution de la mesure (25  $\mu\text{m}$ ) la différenciation des nuances de gris est délicate dans les zones ne présentant pas de bulles d'air. Les deux phases (DNAPL-eau) semblent néanmoins différenciables.

Dans la terre, cette observation est plus floue, la résolution nécessiterait d'être augmentée (Figure 98).

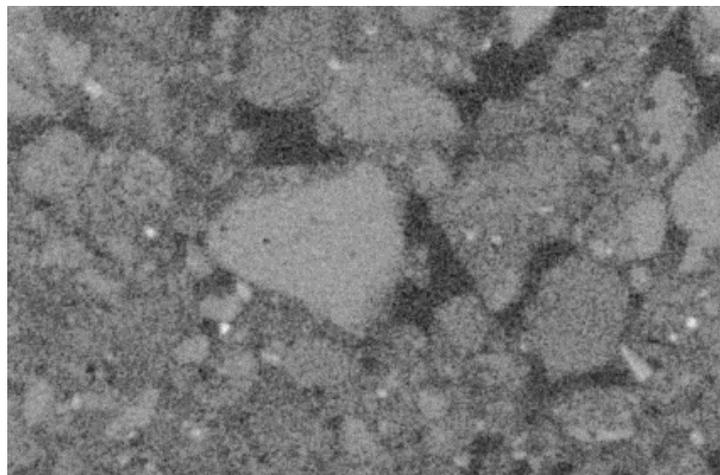


Figure 98 - Tomographie par absorbanse des rayons X : échantillon de terre polluée (résolution 25  $\mu\text{m}$ ), les zones sombres représentent des bulles d'air.

Une nouvelle mesure est faite dans un flacon de 1,4 cm de diamètre, ce qui a permis d'améliorer la résolution de l'image à 7  $\mu\text{m}$  (Figure 99).

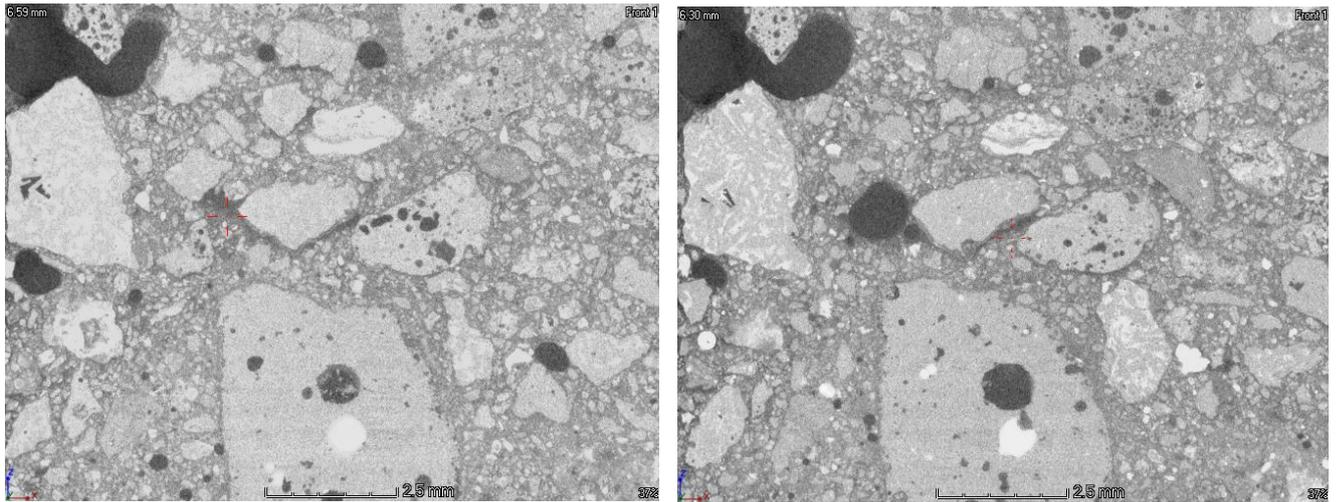


Figure 99 – Tomographie par absorbance des rayons X : deux coupes superposées de l'échantillon de terre polluée (résolution 7  $\mu\text{m}$ )

En changeant le mode de visualisation on peut distinguer plus nettement les bulles d'air, les différents minéraux présentant plusieurs nuances de gris. La gangue gris clair enrobant les grains peut aussi contenir des particules fines du sol, mais également du DNAPL et/ou de l'eau, leur distinction semble toutefois hasardeuse (Figure 100).

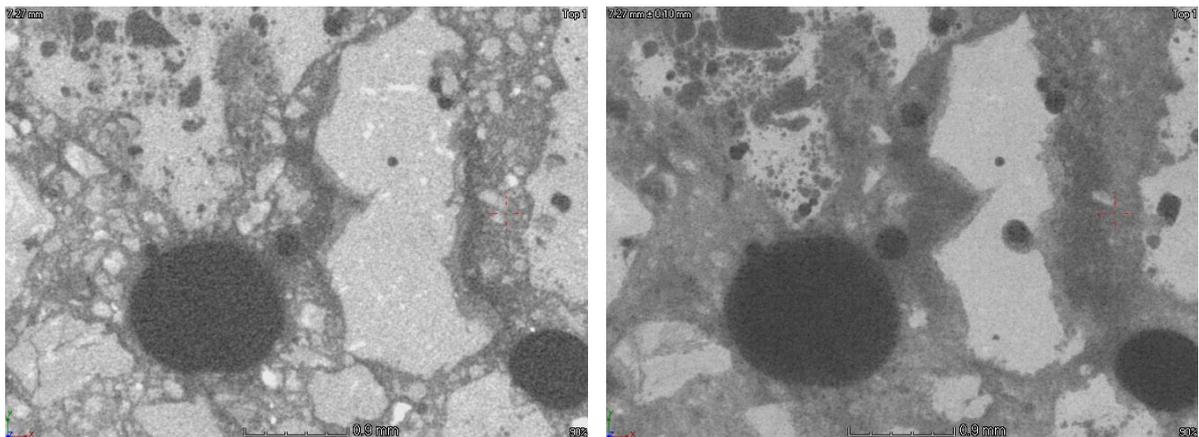


Figure 100 - Tomographie par absorbance des rayons X : deux modes de visualisation différents sur une même coupe de la terre polluée, à gauche vision en coupe (cross section), à droite visualisation en projection des phases peu denses (thickness min)

La visualisation en projection permet d'observer sur une image les phases peu denses présentes sur plusieurs centaines de microns. Malgré tout, la différenciation eau – DNAPL – solide semble délicate.

La technique de tomographie ne sera donc pas poursuivie pour les colonnes de terre. En revanche, ces premiers résultats semblent prometteurs pour les essais sur billes de verre, d'autant plus que la formation de précipités ferriques et de manganèse pourrait être également visible.

## ***2/ Mesures sur carottes de billes de verre***

Des carottes de 2,5 cm ont donc été prélevées à la fin des essais sur billes de verre en faisant attention à perturber le moins possible le lit de billes et conserver l'eau dans la carotte, pour les colonnes contrôles (après injections d'eau chaude), et pour chaque colonne oxydée par le permanganate ou les ferrates. Cette épaisseur permet d'obtenir une résolution entre 17 et 35

$\mu\text{m}$ , ce qui signifie que la précipitation de particules nanométriques ne sera pas visible avec cette technique.

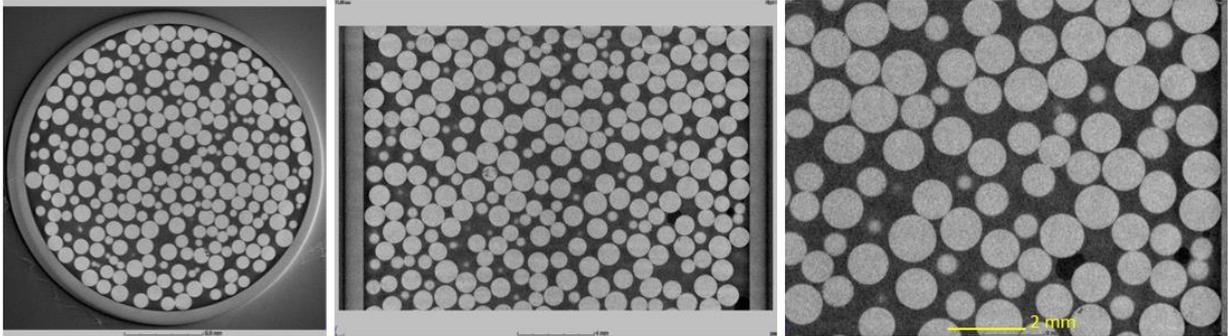


Figure 101 - Tomographie par absorbance des rayons X : coupes transversale (gauche) et verticale (milieu) de la carotte prélevée dans la Colonne du Contrôle (injection d'eau chaude après drainage-imbibition), avec un zoom (droite), résolution  $35 \mu\text{m}$

Avant oxydation : L'observation du milieu poreux des billes de verre après les phases de drainage imbibition et d'injection d'eau chaude ne permet pas de distinguer clairement des différences de nuances de gris (Figure 101) : le DNAPL n'est plus visible, le milieu est pourtant fortement impacté par des résidus de phase pure, certaines billes de verre étant recouvertes de DNAPL légèrement plus dense (dont les composés de faible poids moléculaire ont été préférentiellement mobilisés lors des injections d'eau).

La tomographie ne permet pas de statuer sur la localisation du DNAPL résiduaire, la résolution comme la différence de densité ne sont pas suffisantes.

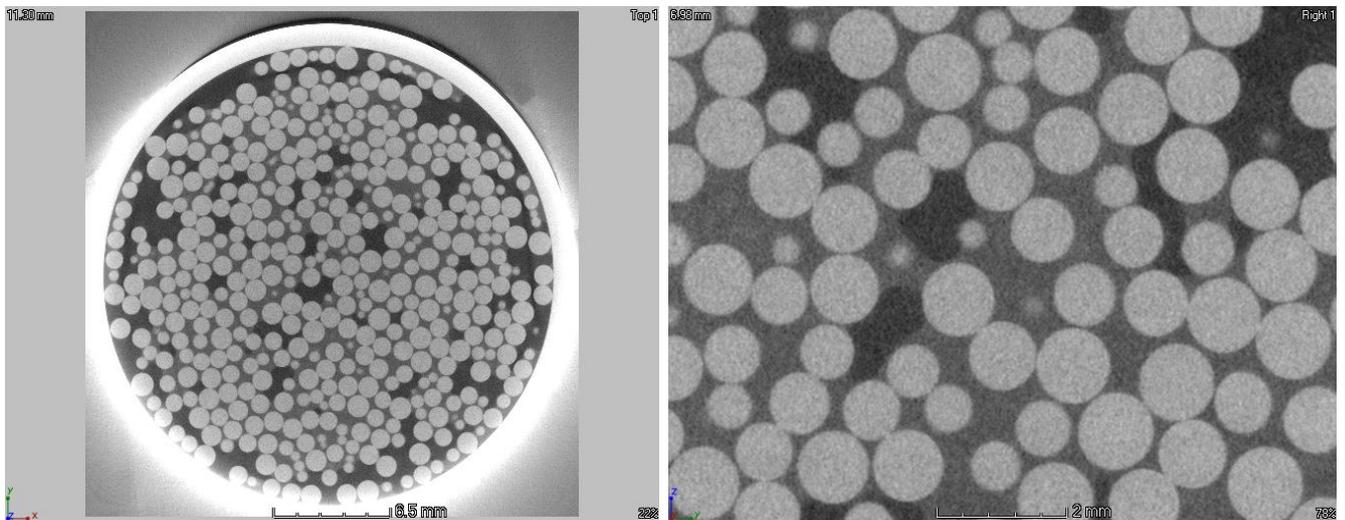


Figure 102 - Tomographie par absorbance des rayons X : coupe transversale de la carotte de billes de verre prélevée après oxydation par le permanganate (gauche) et un zoom (droite)

Après oxydation : Les observations faites sur la carotte de billes de verre prélevée après oxydation par le **permanganate** (Figure 102) présentent une augmentation de la quantité de bulle de gaz, mais ceci n'est pas lié à l'oxydation mais à une perte partielle de l'eau de cette carotte. En revanche, les nuances de gris ne semblent pas être modifiées, les précipités de  $\text{MnO}_2$  mis en évidence par les autres analyses réalisées dans le cadre de ce travail (cf. Chapitre IV) sont donc de taille inférieure au micromètre.

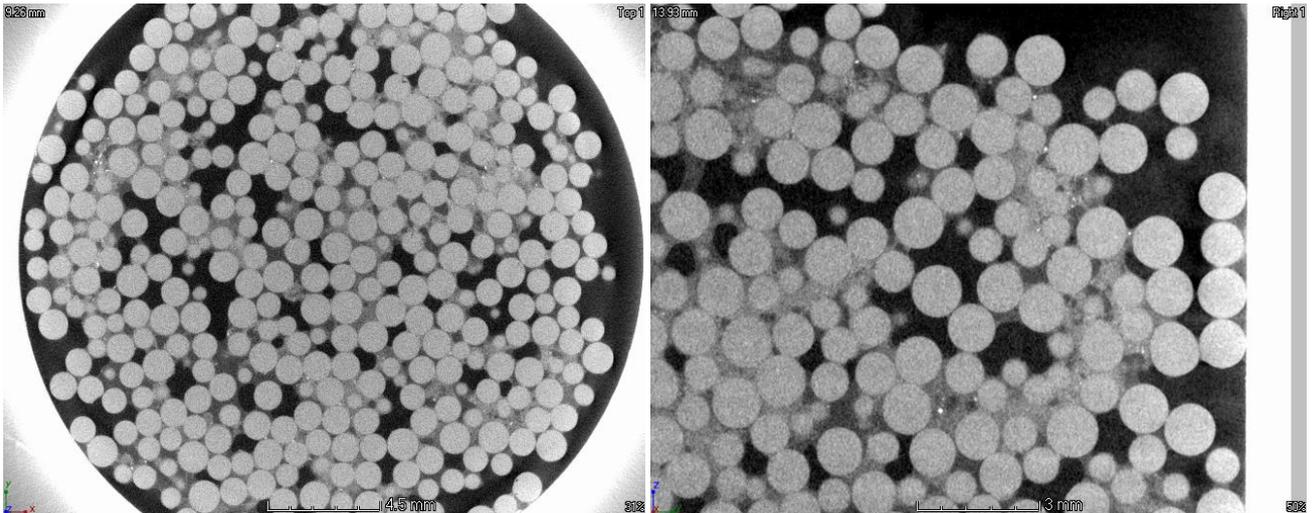


Figure 103 - Tomographie par absorbance des rayons X : coupe transversale (gauche) et zoom (droite) de la carotte de billes de verre prélevée après oxydation par les ferrates Col-BV-Fe

Après oxydation par les **ferrates**, de nombreux espaces d'air sont présents dans le lit poreux, induits par la formation de nombreuses bulles de dioxygène *in situ* au cours de la dégradation de l'oxydant. Cette fois-ci, deux nuances de gris sont clairement identifiées entre les billes de verre, l'une un peu plus sombre indiquant probablement la présence d'eau, et l'autre plus clair correspondant très certainement à un mélange de précipités ferriques ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) agglomérés entre les grains. Ils englobent vraisemblablement du DNAPL. Quelques éclats d'inclusions denses (paillettes, visibles sur l'image de droite Figure 103) trahissent également des particules ferriques de plus grande taille. La perturbation de l'agencement du milieu poreux est visible grâce à la tomographie, avec notamment des chemins préférentiels induits par les dégagements gazeux, et le colmatage partiel des pores par les particules ferriques.

Ces essais ne permettent pas de statuer précisément sur l'évolution du DNAPL dans le milieu après traitements, n'étant pas clairement visible par comparaison à un DNAPL frais dopé en excès. Néanmoins, ces essais semblent refléter l'absence d'évolution du milieu dans le cas de l'oxydation par le permanganate, tandis que des perturbations au sein du lit de billes semblent induites dans le cas de l'oxydation par les ferrates.

### 3. Annexe 3 : Analyse d'identification approfondie du chromatogramme (GC-MS) du DNAPL

Liste des composés identifiés dans le DNAPL du site pilote.

Table 30 - Liste des composés identifiés dans le chromatogramme de l'analyse GC-MS du DNAPL, Tr : temps de rétention (min), couleurs : bleu = standard deutérés, brun = CAP-S, vert = CAP-N, rouge = CAP-O, violet = CAP-S-O

DNAPL - Piézomètre Pz8 - Juin 2017 - Echantillon séparé de l'eau et filtré sur GF/F						
Tr	Nom	Formule	Ion de base	Match Facteur	Aire Composé	CAS
11,02	Naphthalene-d8	C10D8	136	77,7	570 269	1146-65-2
11,11	Naphthalene	C10H8	128,2	99,5	46 347 461	91-20-3
11,23	Benzo[b]thiophene	C8H6S	134	91,9	1 637 547	95-15-8
12,04	Naphthalene-D8	C10D8	136	89	720 806	1146-65-2
12,10	Quinoline	C9H7N	129,2	95,9	1 336 204	91-22-5
12,59	Isoquinoline	C9H7N	129	98,4	446 192	119-65-3
12,67	Ethanone, 1-(4-ethylphenyl)-	C10H12O	133,1	92,7	73 306	937-30-4
12,91	1-INDANONE	C9H8O	132	97,1	231 126	0-00-0
12,98	Tridecane	C13H28	57	89,5	61 338	629-50-5
13,20	3-Methylbenzothiophene	C9H8S	147	95,4	377 676	1455-18-1
13,41	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	142,2	98	31 664 502	91-57-6
13,70	methylbenzo[b]thiophene	C9H8S	147	96,3	368 111	0-00-0
13,77	Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	142,2	98,4	19 758 620	91-57-6
13,92	2,4,7-Trimethylbenzofuran	C11H12O	160	83,5	133 282	76242-25-6
14,02	2,4-DIMETHYL BENZALDEHYDE	C9H10O	133	77,9	64 804	15764-16-6
14,06	Quinoline, 3-methyl-	C10H9N	143	89	94 364	612-58-8
14,64	Quinoline, 6-methyl-	C10H9N	143	96,4	854 409	91-62-3
14,80	Quinoline, 3-methyl-	C10H9N	143	98,4	308 838	612-58-8
15,08	Quinoline, 4-methyl-	C10H9N	143,2	87,6	106 366	491-35-0
15,11	Quinoline, 2,7-dimethyl-	C11H11N	157	84	112 884	93-37-8
15,26	1,1'-BIPHENYL	C12H10	154	99,4	19 270 999	0-00-0
15,31	Octane	C8H18	57	87,6	103 811	111-65-9
15,53	Benzo[b]thiophene, 3,5-dimethyl-	C10H10S	161,2	87,2	180 256	1964-45-0
15,65	Naphthalene, 1-ethyl-	C12H12	141,2	97,3	6 502 115	1127-76-0
15,70	dimethylbenzo[b]thiophene	C10H10S	162	93	210 834	0-00-0
15,93	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	C12H12	156,2	96,7	8 138 433	571-61-9
15,95	dimethylbenzo[b]thiophene	C10H10S	161	88,9	250 992	0-00-0
15,98	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	C12H12	156,2	98,4	8 346 235	581-42-0
16,00	dimethylbenzo[b]thiophene	C10H10S	161,2	89,9	148 738	0-00-0
16,29	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	C12H12	156	76,8	11 466 463	582-16-1
16,29	1H-Indene, 1-ethylidene-	C11H10	141,2	70,4	6 206 895	2471-83-2
16,40	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	156	98,6	9 454 687	575-43-9
16,46	Benzene, 1,1'-methylenebis-	C13H12	167	94,6	755 305	101-81-5
16,80	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	C12H12	156	98,1	6 043 089	581-40-8
16,87	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	C12H12	156	96,4	2 455 472	581-42-0

17,14	Acenaphthylene	C12H8	152	77,8	1 287 635	208-96-8
17,17	ethylnaphthalene	C12H12	141,2	84,3	1 995 275	0-00-0
17,82	Acenaphthene-d10	C12D10	164,3	70,9	794 916	15067-26-2
17,88	1,1'-Biphenyl, 3-methyl-	C13H12	168	98,7	10 028 031	643-93-6
18,05	ACENAPHTHENE	C12H10	153	97,9	46 182 733	0-00-0
18,11	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	C13H12	168	92,2	3 598 321	644-08-6
18,16	2-Naphthalenecarbonitrile	C11H7N	153	94,8	2 032 673	613-46-7
18,63	1-Isopropenylnaphthalene	C13H12	153	84	1 117 132	1855-47-6
18,90	Dibenzofuran	C12H8O	168,2	60,1	37 314 635	132-64-9
18,91	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-	C13H14	170	88,4	3 102 335	2027-17-0
19,09	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C13H14	170	98,9	2 617 424	829-26-5
19,21	Benzene, 1-methyl-4-(phenylmethyl)-	C14H14	167	90	286 549	620-83-7
19,34	Naphtho[2,1-b]furan	C12H8O	168	74,6	301 817	232-95-1
19,46	Naphthalene, 1,3,6-trimethyl-	C13H14	170	86	1 856 567	01/08/3031
19,60	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	C13H14	170	97,2	2 087 289	2245-38-7
19,85	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C13H14	155,2	93,5	407 418	829-26-5
19,92	Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-	C13H14	170,2	93,3	1 025 330	2027-17-0
19,99	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	C13H14	155	94,8	699 940	829-26-5
20,12	3,3'-Dimethylbiphenyl	C14H14	167,2	87,1	439 683	612-75-9
20,28	Dibenzofuran	C12H8O	168	89,5	176 230	132-64-9
20,37	2-Ethyl-3-methylnaphthalene	C13H14	155	84,6	154 304	31032-94-7
20,41	3,3'-Dimethylbiphenyl	C14H14	182,2	96	1 003 184	612-75-9
20,44	Hexadecane	C16H34	57	91,4	236 646	544-76-3
20,52	1,1'-Biphenyl, 3,3'-dimethyl-	C14H14	182	80,8	1 271 275	612-75-9
20,62	9H-Fluorene	C13H10	166,2	97	33 380 907	86-73-7
20,81	4,4'-Dimethylbiphenyl	C14H14	182,2	87,9	961 094	613-33-2
20,86	1-Isopropenylnaphthalene	C13H12	168	82	1 279 495	1855-47-6
20,93	1-Isopropenylnaphthalene	C13H12	153	85,5	1 741 329	1855-47-6
21,03	1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	C13H12	167,2	93,3	4 023 939	643-58-3
21,17	1-Isopropenylnaphthalene	C13H12	153	86,9	842 450	1855-47-6
21,27	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	C13H12	168,2	95,9	2 506 714	644-08-6
21,46	Dibenzofuran, 4-methyl-	C13H10O	182,2	93,3	7 147 053	7320-53-8
21,87	1,2-Benzenedicarboxylic acid, 4-hydroxy-	C8H6O5	181,2	93,6	5 651 642	610-35-5
21,92	1,2-Benzenedicarboxylic acid, 4-hydroxy-	C8H6O5	181,2	96,5	3 143 169	610-35-5
22,10	1,2-Benzenedicarboxylic acid, 4-hydroxy-	C8H6O5	182,2	91,6	1 197 587	610-35-5
22,64	2,3-Dihydro-1H-1-methylcyclopenta[b]quinoxaline	C12H12N2	184	87,2	168 587	26629-21-0
22,68	1,1'-Biphenyl, 2,2',5,5'-tetramethyl-	C16H18	195,2	87,3	1 245 148	3075-84-1
22,77	1,1'-biphenyl, 2,4,6-trimethyl-	C15H16	196,2	80,7	83 036	1000400-33-5
22,87	BUTANE, 1,3-DIPHENYL-	C16H18	105	75,8	41 710	0-00-0
23,06	Methanone, diphenyl-, hydrazone	C13H12N2	196,2	64,9	400 022	5350-57-2

23,29	6,8-dimethylbenzocyclooctene	C14H14	167	88,2	84 110	99027-75-5
23,38	1,1'-Biphenyl, 4-(1-methylethyl)-	C15H16	196	73,2	187 580	7116-95-2
23,48	9,10-Dihydrobenz[a]azulene	C14H12	165	82,5	478 632	78926-68-8
23,54	9H-Fluorene, 1-methyl-	C14H12	165,2	97	1 577 605	1730-37-6
23,65	3-(1-methylpyrrol-2-yl)indole	C13H12N2	196	87,3	379 025	112616-93-0
23,67	9H-Fluorene, 9-methyl-	C14H12	165	86,3	595 045	2523-37-7
23,86	1,1'-Biphenyl, 4,4'-dimethyl-	C14H14	182,2	90	240 843	613-33-2
23,94	2,3,5-Trimethoxytoluene	C10H14O3	182	80,7	129 275	38790-14-6
23,97	9H-Fluorene, 9-methyl-	C14H12	165	85,3	474 225	2523-37-7
24,17	1,1'-Biphenyl, 2,3'-dimethyl-	C14H14	182,2	94,6	266 658	611-43-8
24,33	Naphtho[2,1-b]furan, 1,2-dimethyl-	C14H12O	196,2	78,8	802 892	129812-23-3
24,53	2,5,6,7-Tetrahydrophenaleno[1,9-bc]furan	C14H12O	196	80	510 380	120749-87-3
24,55	9H-Fluoren-9-one	C13H8O	180	97,6	1 053 182	486-25-9
24,92	Naphtho[2,1-b]furan, 1,2-dimethyl-	C14H12O	196,2	80,7	987 917	129812-23-3
25,03	Dibenzothiophene	C12H8S	184	94,4	2 257 347	132-65-0
25,45	.BETA.-PHENETHYL BENZOATE THIOL	C15H14OS	105,2	75,6	337 005	17577-17-2
25,61	Phenanthrene-D10	C14D10	188	90,1	926 689	1517-22-2
25,80	Phenanthrene	C14H10	178,2	97,8	29 510 329	85-01-8
25,95	Benzo[h]quinoline	C13H9N	179,2	92,9	308 294	230-27-3
26,04	Anthracene	C14H10	178,2	97,8	4 513 795	120-12-7
26,45	6,7,8,9-tetramethylbenzocyclooctene	C16H18	210	73,2	154 447	99027-77-7
26,59	.BETA.-PHENETHYL BENZOATE THIOL	C15H14OS	105	76,4	310 867	17577-17-2
26,81	5,6-Benzoquinoline	C13H9N	179	85,7	182 873	85-02-9
27,02	5H-Indeno[1,2-b]pyridine	C12H9N	167,2	95	715 868	244-99-5
27,26	Benzene, 1,4-diethyl-	C10H14	119,2	69,5	247 103	105-05-5
27,48	1H-Indene, 1-(phenylmethylene)-	C16H12	203	96,1	357 323	5394-86-5
27,51	Methyldibenzothiophene	C13H10S	198,2	78,9	142 247	30995-64-3
27,93	Benzene, 1,1'-(1,1,2,2-tetramethyl-1,2-ethanediyl)bis-	C18H22	119,2	66,4	111 130	1889-67-4
28,14	Tetradecane	C14H30	57	80,2	64 986	629-59-4
28,31	Benzene, 1,4-diethyl-	C10H14	119,2	73,6	211 107	105-05-5
28,54	Anthracene, 9-methyl-	C15H12	192	93,4	1 113 828	779-02-2
28,68	Anthracene, 2-methyl-	C15H12	192,2	93,3	1 134 323	613-12-7
28,92	Benzene, (1,1-dimethyldecyl)-	C18H30	119	70,7	75 546	27854-40-6
28,95	Phenanthrene, 2-methyl-	C15H12	192	93,2	328 671	2531-84-2
29,09	4H-Cyclopenta[def]phenanthrene	C15H10	190,2	87,2	1 186 202	203-64-5
29,12	N-Cyanocarbazole	C13H8N2	192	83,4	189 570	31892-44-1
29,20	1H-Indene, 2-phenyl-	C15H12	192,2	82	109 431	4505-48-0
29,27	Anthracene, 2-methyl-	C15H12	192	93,6	375 248	613-12-7
30,34	Naphthalene, 1-phenyl-	C16H12	204	87,8	662 191	605-02-7
30,74	Phenanthrene, 4,5-dimethyl-	C16H14	191	86,5	44 744	3674-69-9

31,36	Phenanthrene, 3,6-dimethyl-	C16H14	206	90,2	79 831	1576-67-6
31,44	2-ETHYL-3-PHENYLBENZO(B)THIOPHENE	C16H14S	223	83	31 974	59855-99-1
32,08	Benzeneethanol, .beta.-ethenyl-	C10H12O	117,2	69,4	739 829	6052-63-7
32,52	Benzeneethanol, .beta.-ethenyl-	C10H12O	117,2	72,4	469 101	6052-63-7
32,57	Fluoranthene	C16H10	202	97,8	3 803 069	206-44-0
32,89	Naphthalene, 2-(phenylmethyl)-	C17H14	218,2	79	70 327	613-59-2
33,10	Naphthalene, 2-(phenylmethyl)-	C17H14	218	76,1	64 981	613-59-2
33,39	2-Propen-1-one, 1,2-diphenyl-	C15H12O	105	68,9	106 224	03/11/4452
33,69	Benzene, 1-propenyl-	C9H10	117	66,4	237 873	637-50-3
33,83	Pyrene	C16H10	202,2	97,2	1 873 751	129-00-0
34,25	anthra[1,2-b]furan	C16H10O	218	82,8	83 195	227-77-0
34,68	phenanthro[9,10-b]furan	C16H10O	218	94,5	77 414	235-98-3
36,12	Thiophene, 2,5-diphenyl-	C16H12S	236,2	86,5	62 794	1445-78-9
36,30	11H-Benzo[b]fluorene	C17H12	216	93,6	143 777	243-17-4
36,45	11H-Benzo[a]fluorene	C17H12	216	93,7	55 267	238-84-6
36,45	Pyrene, 1-methyl-	C17H12	216,2	90,6	55 209	2381-21-7
38,11	Indane	C9H10	117	78,4	374 356	496-11-7
38,20	Indane	C9H10	117	72,4	243 726	496-11-7
38,40	Benzene, 1,1'-(1,2-ethynediyl)bis-	C14H10	178	82,8	55 729	501-65-5
39,49	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophene	C16H10S	234,2	78,9	42 575	239-35-0
39,57	8-Methylbenzo[b]naphtho[1,2-d]thiophene	C17H12S	248	77,2	40 932	84258-72-0
39,72	Benzo[c]phenanthrene	C18H12	226	88	76 312	195-19-7
40,63	Benzene, 1,1'-(1,2-ethynediyl)bis-	C14H10	178,2	80,1	360 946	501-65-5
40,93	Benz[a]anthracene	C18H12	228	91,2	220 775	56-55-3
40,98	Chrysene-D12	C18D12	240,3	94,2	1 223 684	1719-03-5
41,13	Chrysene	C18H12	228	91,6	180 126	218-01-9
46,99	benz[d]aceanthrylene	C20H12	252	81,2	61 007	19770-52-6
47,76	Dinaphtho[1,2-b:1',2'-d]thiophene	C20H12S	284	85,3	104 607	207-94-3
48,20	Benz[e]acephenanthrylene	C20H12	252	93,4	70 729	205-99-2
48,46	Benzo[a]pyrene	C20H12	252	95,9	86 873	50-32-8
48,74	Perylene-D12	C20D12	264,3	89	870 566	1520-96-3
48,87	Perylene	C20H12	252,2	85,3	32 117	198-55-0
50,38	Dinaphtho[1,2-b:2'1'-d]thiophene	C20H12S	284	85,6	40 368	239-72-5
50,38	Dinaphtho[1,2-b:2'3'-d]thiophene	C20H12S	284,2	82,4	40 205	239-94-1
53,67	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	C22H12	276	92	39 743	193-39-5
53,96	1-(1-Hydroxy-2-naphthyl)acenaphthylene	C22H14O	294	72,2	35 500	0-00-0
54,23	9-(1H-Indol-3-yl)acridine	C21H14N2	294,2	84,8	74 121	1000326-84-0
54,90	Benzo[ghi]perylene	C22H12	276	92,1	49 902	191-24-2

#### 4. Annexe 4 : Courbes de Drainage – Imbibition obtenues sur les répliquats de colonnes de billes de verre

Courbes de drainage-imbibition pour chaque répliquat des colonnes de billes de verre.

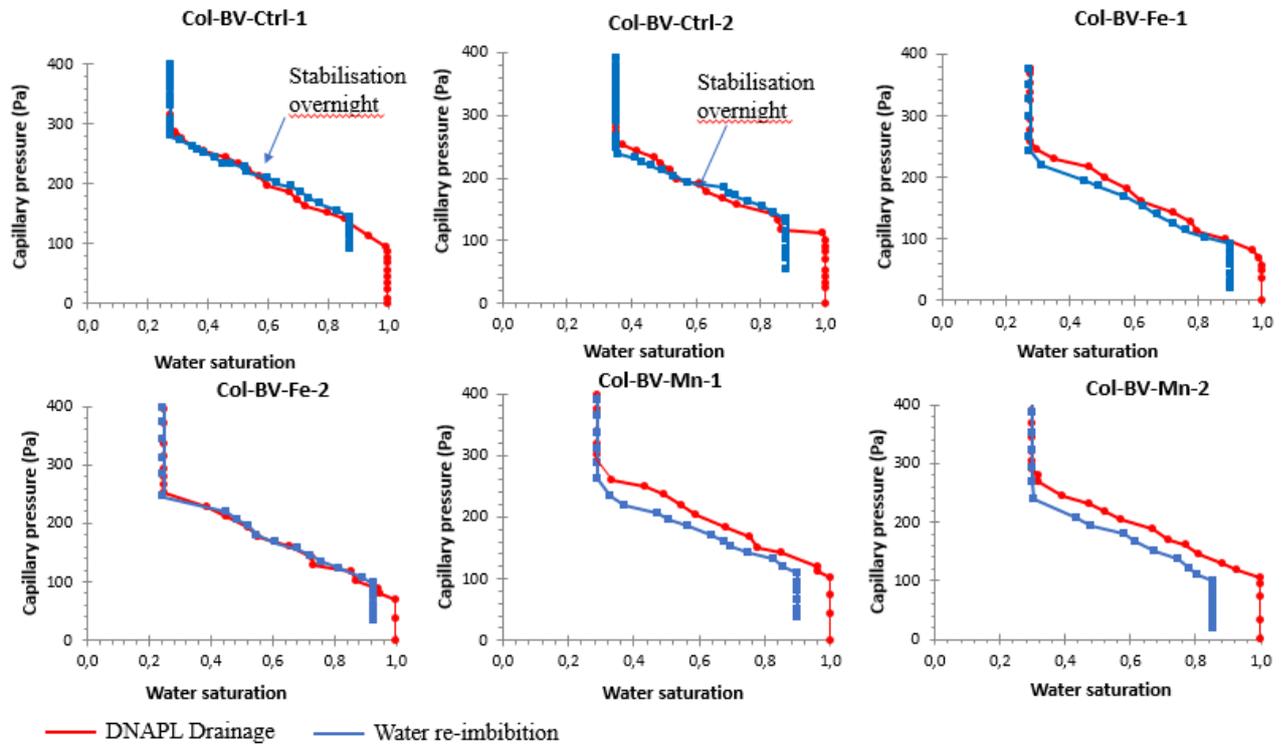


Figure 104 – DNAPL Drainage-imbibition curves in glass beds (1 mm) for six replicates

## 5. Annexe 5 : Evolution des paramètres des lixiviats - colonnes de billes de verre

Les mesures de pH, conductivité et potentiel rédox ont été tracées pour les colonnes de billes de verre.

Cas du permanganate :

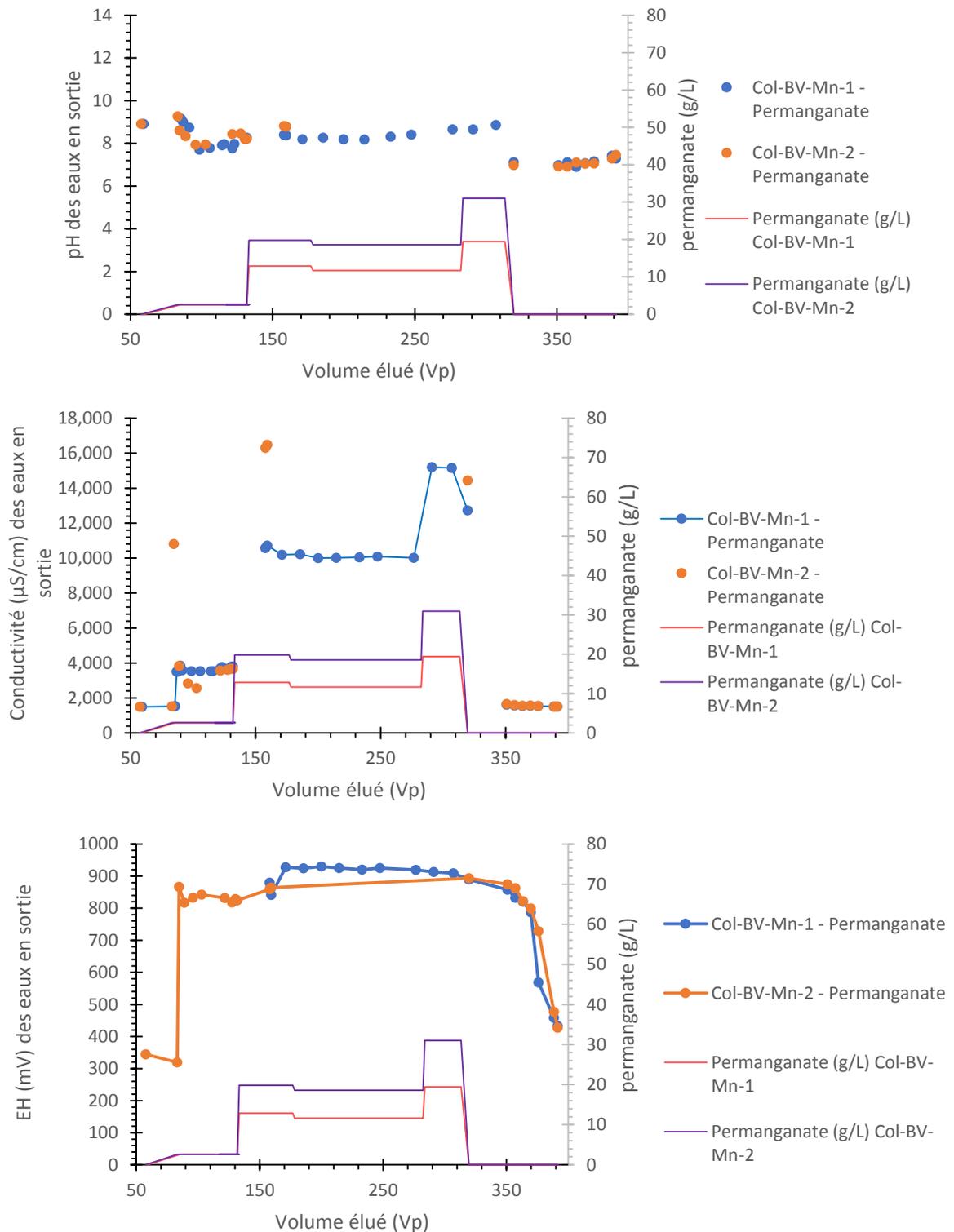


Figure 105 - Suivi du pH, de la conductivité et du potentiel redox des eaux lixiviées lors des essais d'injections de permanganate sur billes de verre

Cas des ferrates : (ferrate (2))

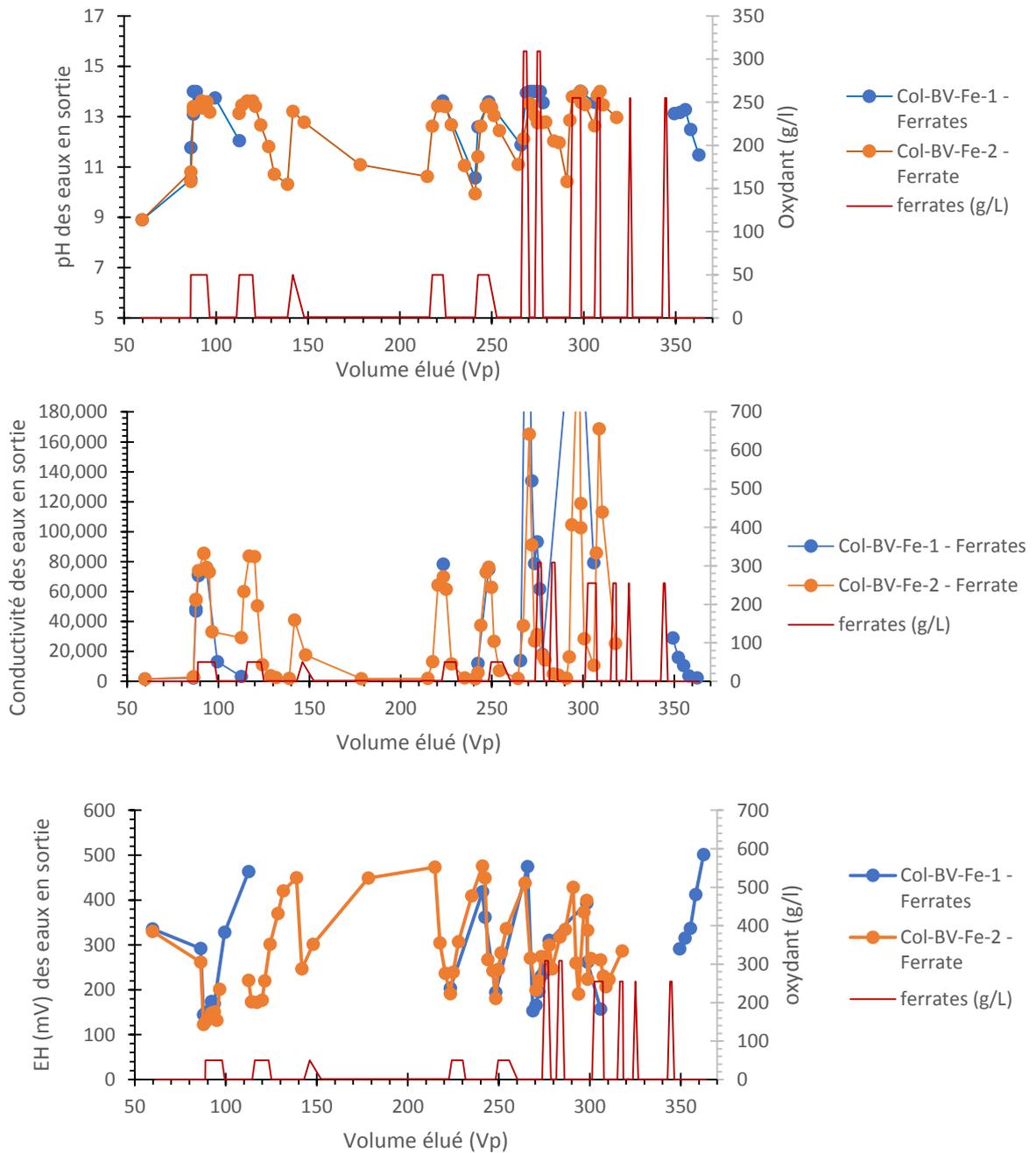


Figure 106 - Suivi du pH, de la conductivité et du potentiel redox des eaux lixiviées lors des essais d'injections de ferrates sur billes de verre

Certaines valeurs de conductivité ne sont pas représentées car le signal de la sonde est saturé.

## 6. Annexe 6 : Identification des CAP-O formés suite aux oxydations

Lors des injections de ferrates et permanganate ( $V_{Ox} = 7,3$  Vp), les particules lixiviées ont été extraites pour analyse GC-MS. L'identification approfondie révèle la formation de CAP-O.

Table 31 - CAP-O mesurés dans les extraits organiques sur filtre, formés suite aux oxydations sur billes de verre

Nom	Formule	CAS	Aire par rapport au total (%)
<b>Lixiviat Filtré Col-BV-Fe-2 (50 g/L)</b>			
[1,1'-Biphenyl]-4-carboxaldehyde	C13H10O	3218-36-8	0,8
9H-Fluoren-9-one	C13H8O	1517-22-2	3,2
<b>Total des O-PAC (non furanes)</b>			<b>4,0</b>
<b>Filtre Col-BV-Mn-2 (2,6 g/L)</b>			
1-naphthalenecarboxaldehyde	C11H8O	66-77-3	0,3
2-naphthalenecarboxaldehyde	C11H8O	66-99-9	1,1
2-Naphthyl methyl ketone	C12H10O	93-08-3	0,1
1-formyl-8-methyl-naphthalene	C12H10O	6549-57-1	0,3
Benzophenone	C13H10O	119-61-9	1,8
1-formyl-4-methyl-naphthalene	C12H10O	33738-48-6	1,1
5,7-dimethyl-5,7-dihydrodibenzo[c,e]thiepin 6,6-dioxide	C16H16O2S	115941-69-0	0,1
Methanone, (2-methylphenyl)phenyl-	C14H12O	131-58-8	0,2
Methanone, phenyl-2-thienyl-	C11H8OS	135-00-2	0,2
[1,1'-Biphenyl]-4-carboxaldehyde	C13H10O	3218-36-8	1,0
4-(4-methylphenyl)benzaldehyde	C14H12O	36393-42-7	0,2
Benzophenone, 3'-methyl-	C14H12O	643-65-2	0,4
9H-Fluoren-9-one	C13H8O	486-25-9	23,4
Benzophenone, 3'-methyl-	C14H12O	643-65-2	1,4
2,4-dimethylbenzophenone	C15H14O	1140-14-3	0,6
1H,3H-Naphtho[1,8-cd]pyran-1-one	C12H8O2	518-86-5	0,2
Naphthalene-2,3-dicarbaldehyde	C12H8O2	7149-49-7	0,1
Naphthalene-2,3-dicarbaldehyde	C12H8O2	7149-49-7	0,1
Phenethrol	C14H10O	484-17-3	0,4
Benzo[b]benzofuran-2-carboxaldehyde	C13H8O2	1000351-56-0	0,3
1-naphthamide	C11H9NO	2243-81-4	0,8
2-dibenzofurancarbaldehyde	C13H8O2		0,7
Anthrone	C14H10O	90-44-8	0,4
Diphenyl sulfone	C12H10O2S	127-63-9	4,8
1H,3H-Naphtho[1,8-cd]pyran-1-one	C12H8O2	518-86-5	1,6
Naphthalene-2,3-dicarbaldehyde	C12H8O2	7149-49-7	0,2
2-Hydroxy-9-fluorenone	C13H8O2	6949-73-1	0,1
9,10-anthracenedione	C14H8O2	84-65-1	3,1
Anthracene, 9,10-dihydro-9-butyl-	C18H20	10394-60-2	0,8
Naphthalic anhydride	C12H6O3	81-84-5	7,2
Cyclopenta(def)phenanthrenone	C15H8O	5737-13-3	0,3
<b>Total des O-PAC (non furanes)</b>			<b>52,9</b>



## Abstract

Soils encountered at former coking plant sites are often impacted by persistent organic pollutants composed of Polycyclic Aromatic Compounds (PAC) inherited from coal tar spillages. The remediation of the source zones of those sites is complex, particularly in the aquifer where Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPL) occur.

This thesis focuses on the *in situ* chemical oxidation of residual tar remaining in the saturated zone after heat-enhanced pumping of the DNAPL, pre-treatment studied as part of the BIOXYVAL project, in which this work takes place.

The objectives of this thesis were to study and compare the oxidative efficiency of ferrates, an oxidant little studied to date for soil remediation, with other oxidants to remediate a solid matrix spiked with DNAPL. This work aimed to (i) understand the global degradation mechanisms, (ii) evaluate the possible formation of hazardous oxygenated by-products (O-PAC) and (iii) identify the limitations for an *in situ* application. Two types of laboratory studies were conducted: batch experiments, ideal reactor and enclosed system, and column experiments under flow through conditions.

Our works highlight (batches) the systematic production and accumulation of O-PAC ketones along oxidation with permanganate and ferrates (oxydo-reductive pathway), whereas oxidants following a radical mechanism do not show those by-products. High degradation yields are measured (on the studied PACs and the total DNAPL) with all oxidants tested (except the Fenton-like and the hydrogen peroxide), though with smaller abatement obtained with the ferrates.

Permanganate and ferrates were then studied in column experiments to evaluate (i) the efficiency of the oxidants under flow through conditions, (ii) their impact on lixiviates' quality, and (iii) the consequences of the formed precipitates on the flow. The limited reactivity of **permanganate** linked to the stability and low availability of the pollutants (low solubility and progressive limitations at the interface DNAPL-water) resulted on a poor efficiency of the oxidant under continuous flushing. The MnO<sub>2</sub> precipitates did not have a high impact on the porosity (no apparent clogging of the porous media) but seemed to reduce the diffusion of the pollutants during oxidation. Production of O-PAC were measured in the EOM from lixiviated particles.

In the contrary, **ferrates** injections induced a rapid clogging of the porous media, linked to the formation of ferric particles. Simultaneously, high remobilization of DNAP drops was observed during the injections (probably driven by the *in situ* degassing of O<sub>2</sub> gas bubbles, the release of formed ferric particles/colloids and the perturbations of water equilibrium due to the high concentrations of ferrates). Like permanganate, some O-PAC by-products were detected in the EOM of lixiviated particles.

The results confirm the importance of laboratory studies prior to field application. They demonstrate the ability of ferrates to degrade PACs from the DNAPL but show that their injection *in situ* is today impractical, as the technical and economic feasibility are not forthcoming. This work suggests considering the optimization of ferrates application for the treatment of an aquifer polluted by DNAPL and propose other solutions for the site which the studied soil originates from.

## Résumé

Les sols des friches industrielles de cokeries sont souvent impactés par des pollutions organiques persistantes formées de Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) issus de déversements de goudrons de houille. Le traitement des zones sources de ces friches est complexe, particulièrement au niveau des aquifères impactés par des phases organiques pures de type DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquids).

Cette thèse s'intéresse au traitement **par oxydation chimique *in situ*** en zone saturée des phases pures résiduelles après une étape de pompage du DNAPL, pré-traitement étudié dans le cadre du projet BIOXYVAL dans lequel s'inscrit ce travail.

Les objectifs de la thèse ont été d'étudier et de comparer l'efficacité oxydante **des ferrates**, oxydants encore très peu étudiés pour la remédiation de terres contaminées par du DNAPL, à celle d'autres oxydants. Les travaux ont visé particulièrement à (i) mieux comprendre les mécanismes de dégradation, (ii) évaluer la potentielle formation de sous-produits dangereux (CAP-O) et (iii) identifier les limitations éventuelles pour une application *in situ*. Deux protocoles expérimentaux ont été réalisés au laboratoire : en condition batch, réacteur idéal en système clos, et en condition colonne par injections dynamiques au travers d'un milieu poreux.

Nos travaux mettent en évidence (batches), la formation systématique de CAP-O cétones et leur accumulation lors des oxydations avec les ferrates et le permanganate (mécanisme oxydo-réducteur), tandis que les oxydants suivant un mécanisme radicalaire n'induisent pas la formation de ces sous-produits. Des rendements de dégradation élevés sont obtenus (pour les CAP étudiés et pour l'ensemble du DNAPL) par tous les oxydants testés (excepté la condition Fenton-like et le peroxyde d'hydrogène) avec néanmoins des abattements moindres pour les ferrates.

Permanganate et ferrates ont ensuite été étudiés en condition colonne, pour évaluer (i) l'efficacité de l'oxydation en flux dynamique, (ii) l'impact sur la qualité des eaux lixiviées et (iii) les conséquences des précipités formés sur les écoulements. La réactivité limitée du **permanganate** en lien avec la stabilité et la faible disponibilité des polluants (peu solubles et limitations progressives des échanges au interfaces DNAPL-eau) ont conduit à une faible efficacité de l'oxydation par injection continue. Les précipités de MnO<sub>2</sub> formés ont eu peu d'impact sur les porosités (pas de colmatage apparent), mais semblent diminuer la diffusion des polluants en cours d'oxydation. L'apparition de CAP-O a été mesuré dans les extraits de MOE des particules lixiviées.

L'injection **des ferrates**, en revanche, induit un rapide colmatage du milieu poreux en lien avec la formation abondante de précipités ferriques. En parallèle, une forte remobilisation de gouttelettes de phase pure de DNAPL est observée tout au long de l'oxydation (combinaison probable du dégazage d'O<sub>2</sub> *in situ*, de la libération de particules/colloïdes et de la perturbation des équilibres liée à la forte concentration en ferrates utilisée). Comme pour le permanganate, des CAP-O sous-produits d'oxydation, sont détectés dans la MOE des particules lixiviées.

Les résultats de cette étude confirment l'importance de réaliser des essais au laboratoire avant une application sur le terrain. Ils démontrent que les ferrates ont la capacité de dégrader les CAP constituant le DNAPL, mais que leur injection *in situ* n'est aujourd'hui pas envisageable, la faisabilité technique et économique n'étant pas au rendez-vous. Ce travail conduit donc à réfléchir à une optimisation du mode d'application des ferrates pour le traitement de DNAPL dans la zone insaturée des sites pollués et propose d'autres solutions pour le site pilote dont est issue la terre.

*English version on the back of this page.*