



HAL
open science

Processus physico-chimiques à l'origine des différences d'efficacité des techniques de traitement de sols pollués aux hydrocarbures

Florie Jousse

► **To cite this version:**

Florie Jousse. Processus physico-chimiques à l'origine des différences d'efficacité des techniques de traitement de sols pollués aux hydrocarbures. Sciences de la Terre. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2016. Français. NNT : 2016BOR30030 . tel-01447832

HAL Id: tel-01447832

<https://theses.hal.science/tel-01447832>

Submitted on 27 Jan 2017

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.



UNIVERSITÉ BORDEAUX MONTAIGNE

École Doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Science et Technologie

Spécialité : Sciences de la Terre

Processus physico-chimiques à l'origine des différences d'efficacité des techniques de traitement de sols pollués aux hydrocarbures

Présentée et soutenue publiquement le 12 janvier 2016 par

Florie JOUSSE

Sous la direction d'Olivier ATTEIA

Membres du jury

M. Benoit PARIS	Docteur Intera	Rapporteur
M. Eric VAN HULLEBUSCH	Maître de conférences, Université Paris-Est	Rapporteur
Mme. Marie-Odile SIMMONOT	Professeur, Université de Lorraine	Examineur
M. Henri BERTIN	Directeur de recherche, CNRS	Examineur
M. Patrick HÖHENER	Professeur, Université Aix-Marseille	Examineur

Résumé

De nos jours, la préservation de l'environnement est un enjeu majeur. Avant cette prise de conscience, de nombreux polluants ont été rejetés dans l'environnement. Parmi eux, les hydrocarbures sont très souvent rencontrés. Or, ils sont reconnus pour leur toxicité et leur persistance accrue. La mise en place de méthodes efficaces de dépollution est donc primordiale. Les méthodes classiques nécessitent l'excavation ou le pompage des zones contaminées, imposant un coût de dépollution élevé. C'est pourquoi des techniques de dépollution *in-situ* ont été développées afin de réduire ces coûts, tout en garantissant des rendements de dépollution efficaces. Les travaux menés durant cette Thèse ont permis de déterminer, pour plusieurs techniques de traitement, les facteurs limitants inhérents à la technique, mais aussi de quantifier le rôle du contact entre agents de traitement et zone polluée ou des effets densitaires. Les techniques *in-situ* utilisées sont : l'oxydation chimique in situ, le lavage par tensio-actifs, l'injection d'air (sparging) et le traitement thermique. Trois niveaux d'expérience ont été étudiés : le batch, la colonne et le pilote 3D. Les réacteurs fermés, ont permis la comparaison des oxydants en statiques face à une matrice plus ou moins riche en matières organiques. Les colonnes ont mis en avant l'influence du mode d'injection appliqué vis-à-vis des propriétés physico-chimiques des polluants (cinétique réactionnelle, pression de vapeur, température d'ébullition, etc.). Les pilotes 3D, d'un volume d'un 1 m³, ont permis de comparer les différentes techniques sur un milieu hétérogène présentant des zones peu perméables, difficiles à traiter. A partir des résultats acquis et de modélisation numérique des expériences, il est dorénavant possible de mieux ajuster la méthode de traitement et surtout de comparer différentes méthodes pour un contexte hydrogéologique donné.

Abstract

Pollution of soils and aquifers by Diesel fuel compounds is a widespread remediation issue. Problems due to soil remediation are more and more difficult to treat. Hydrocarbons are often encountered. But they are known for their toxicity and increased persistence. The establishment of effective remediation methods is thus crucial. Conventional methods require excavation or pumping contaminated areas requiring a high abatement costs. That is why, in-situ remediation techniques have been developed to reduce these costs while ensuring efficient pollution control. The work done during this thesis determined the limiting factors inherent the treatment, but also quantified the role of contact between agents and pollutants or density effects, for several treatments. In-situ treatments are: in situ chemical oxidation, surfactants flushing, air sparging and thermic treatment. Three levels of experience were investigated: batch, column and 3D Pilot. Batches, enabled the comparison of oxidants in sand and natural soil. The columns have highlighted the influence of the physical and chemical properties of contaminants (reaction kinetics, vapor pressure, boiling temperature, etc.) on the efficiency. 3D Pilot, have a volume of 1m^3 . They were used to compare the different treatments on a heterogeneous medium having low permeability zones, difficult to treat. From the results of numerical modeling and experiences, it is possible to adjust the treatment method and specially to compare different methods for a given hydrogeological context.

Remerciement

Tout d'abord je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté de jugé ce travail. Merci à Benoit Paris et Eric Van Hullebusch d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Merci également, à Marie-Odile Simmonot, Patrick Höhener et Henry Bertin d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Olivier Atteia pour m'avoir accueilli au sein de la fondation lors de mon stage de fin d'études et de m'avoir proposé de signer pour trois années de plus qui se sont révélées être plus qu'enrichissante. Merci de m'avoir encadré, et beaucoup aidé tant au niveau expérimental que rédactionnel (ce n'était pas gagné...).

Je remercie également l'ensemble des membres fondateurs (SNCF, Total, EDF, GDF-Suez, Région Aquitaine et enfin l'université Michel de Montaigne) pour leurs soutient stout au long de ces trois années.

Je tiens a remercié également Jean-Marie Malezieux et Alain Dupuis pour leur accueil dans les murs ou plutôt dans la famille de l'ENSEGID. Merci également à tous les professeurs et pour leurs conseils et leur bonne humeur chaque jour.

Merci aux doctorants, post doctorants, et tous les membres de l'ENSEGID, pour les bons moments passés dans ces locaux.

Un grand merci à mes collègues et amis de bureau, ma Chaboubou d'amour et Mister Momtbrun, alias Bob le Bricoleur, pour votre gaîté quotidienne. Nos rapports potin de la semaine vont vraiment me manquer... Ma Sarah, tu fus une rencontre incroyable, tu as été mon modèle de force de caractère, ma super-crapace adorée !!

Merci également à tous les stagiaires et personnels Innovasol qui ont passés un petit bout de chemin avec moi. Plus particulièrement un merci gigantesque à mon Kadir, mon Amblard et ma miss Fernandez grâce à qui mon dernier été fut plus qu'ensoleillé. Mon kadir, je me souviendrai toujours de notre BBQ d'hiver et de nos pauses midi pizza vidéo, mais aussi de ton aide pour monter mes pilotes. A ouiiii, la pelle, la brouette et la truelle je ne les oubliais pas !!!! Et grâce à toi mon Kadir je me suis découvert une vraie âme de garagiste... les vidanges n'ont plus de secrets pour moi !!! Merci à mon Amblard pour avoir pelleté quelques tonnes de

sable sous le cagnard bordelais, le record du démontage du pilote, on le tient, c'est sûr !!!!!

Merci également à ma Team Bordelaise, sans qui ces trois années auraient été bien fades !!! Merci pour votre soutien, vous avez toujours cru en moi. Merci ma pimpette, pour nos conversations « sacs à mains » et nos longues discussions après quelques verres de vin. Merci à mon trio-fantastique de Bretonnes, ma Kikine, ma Mélan et ma Jaja, depuis nos années Lorientaises, vous avez toujours été là, je vous aime les meufs ! Merci à mon Matthew alias mon frère de cœur pour tous ces w-end de folies !!!! Merci à mon Sam pour sa positive attitude toujours au poil, grâce à qui j'ai repris le sport, et donc grâce à qui j'ai redécouvert des muscles (bien cachés). Merci à mon Jibb, pour nos soirées dégustation de bières qui me remontaient bien le moral !! Merci à mon Gouraud, mon meilleur pote, qui sait me remonter le moral à chaque instant avec des histoires toujours au top !! Merci à mon Amblarde et ma Morgane pour nos w-end découvertes de Bdx ou plutôt découvertes des meilleurs Pubs de Bdx !!!

Un grand Merci également à la Team Toulousaine vous m'avez toujours fait rêver durant mes séjours.

Un immense merci à ma famille. Merci à ma Maman, mon modèle, qui a su m'inculquer les valeurs de respects, d'entraides et surtout qui a toujours cru en moi. Merci mes Frangins, mes courts w-end en terre Bretonne ont été les plus beaux w-ends, durant ces trois années et pas que parce que la St Erwan était présente mais parce que vous avez toujours su me redonner le sourire.

Un grand merci à mon Gautier et sa famille. Merci pour ta patience légendaire, qui a été mise à rude épreuve tout au long de ces trois années. Merci pour ton amour inconditionnel, qui m'a permis de toujours garder le sourire. Et merci pour les magnifiques schémas des pilotes que tu as su sublimer.

Je dédie ce travail à mes parents sans qui je ne serais pas là aujourd'hui.

«A mon papa, les vrais le savent ... »

Table des matières

Résumé	1
Abstract.....	2
Remerciement.....	4
Introduction générale	1
Chapitre 1. Synthèse bibliographique.....	2
I. Introduction	2
I.1. Origines de la pollution aux hydrocarbures.....	2
I.2. Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures.....	3
I.3. Mécanismes de transport des hydrocarbures	8
I.4. Toxicité et impact sur l'environnement.....	12
II. Traitements <i>in-situ</i>	15
II.1. Oxydation chimique <i>in-situ</i>	15
II.2. Lavage par les tensio-actifs.....	33
II.3. Traitement par injection d'air <i>in-situ</i>	38
II.4. Traitement thermique	40
III. Conclusion.....	44
Chapitre 2. Techniques analytiques et méthodes d'extraction.....	46
I. Quantification de la matière organique.....	46
II. Méthodes d'extraction des polluants.....	46
II.1. Extraction des polluants en réacteurs fermés	46
II.2. Extraction des polluants sur colonnes et sur pilote (mélange décane/menthol, décane/toluène, et BTX)	46
II.3. Extraction des polluants en présence de tensio-actif.....	47
III. Analyse des polluants en chromatographie gazeuse.....	47
III.1. Analyse en mode liquide.....	47
III.2. Analyse en mode Head-space.....	47
IV. Analyse du soufre par ICP	48
Chapitre 3. Essais en réacteurs fermés.....	50
I. Introduction	50
II. Matériels et méthode	50
II.1. Matériels	50
II.2. Stœchiométrie	54
II.3. Calcul des rendements d'élimination	61

III. Résultats des réacteurs fermés contenant du sable.....	62
III.1. Réacteurs fermés pollués au Diesel et BTX après 24 h de traitement....	62
III.2. Influence du temps de traitement.....	65
IV. Influence de la présence du sol naturel.....	71
IV.1. Permanganate de potassium.....	71
IV.2. Persulfate activé au Fer (II).....	72
IV.3. Réactif de Fenton.....	73
IV.4. Ozone.....	74
IV.5. Conclusion.....	75
V. Discussion.....	76
Chapitre 4. Essais sur colonnes.....	78
I. Introduction.....	78
II. Matériels et méthodes.....	79
II.1. Milieu poreux.....	79
II.2. Produits chimiques et matériels.....	79
II.3. Protocole, extraction et analyse.....	81
II.4. Mise en place des traitements.....	85
III. Résultats et Discussion.....	95
III.1. Oxydation chimique <i>in-situ</i>	95
III.2. Injection de tensio-actif.....	103
III.3. Injection de gaz.....	112
III.4. Traitement thermique.....	120
IV. Discussion générale.....	125
IV.1. Facteurs limitants les techniques <i>in-situ</i>	125
IV.2. Applicabilité des techniques sur site.....	127
Chapitre 5. Traitements appliqués sur Pilotes 3D.....	128
I. Introduction.....	128
II. Matériels et méthodes.....	128
II.1. Matériels pilotes.....	128
II.2. Milieu poreux.....	128
II.3. Produits chimiques.....	129
II.4. Pompes d'injections.....	129
II.5. Outils de prélèvements.....	129
II.6. Protocoles, analyses et extractions.....	130

III. Résultats.....	139
III.1. Mise en eau.....	139
III.2. Rendements d'élimination globaux	141
III.3. Comparaison des résultats pilote/colonne.....	144
IV. Modélisation.....	152
IV.1. Paramètres des modèles	152
IV.2. Modélisation de la première phase de mise en eau.....	155
IV.3. Modélisation du traitement par lavage au Tween 80	159
IV.4. Pilote persulfate.....	161
IV.5. Conclusion.....	169
Chapitre 6. Conclusion générale et perspectives.....	170
Bibliographie	178

Introduction générale

La France, comme de nombreux pays industrialisés hérite d'un lourd passé industriel pendant lequel les enjeux environnementaux n'étaient pas pris en compte. En effet, d'anciens sites industriels ou de dépôts de déchets durant de nombreuses années ont provoqué le déversement de polluants, entraînant une pollution non négligeable des sols et des sous-sols, entre autres. Ainsi, dès les années 70, les états ont pris conscience des conséquences environnementales liées à ces nombreuses sources de pollution. Les hydrocarbures sont un type de pollution largement rencontré. En effet, d'après le Ministère du Développement durable et de l'Énergie, sur 2488 sites présentant une pollution des sols, 61% des polluants rencontrés sont des hydrocarbures. De plus sur 1445 sites présentant une pollution de la nappe d'eau, 64,1% des polluants rencontrés sont également des hydrocarbures (Antoni 2013). La contamination des sols par les hydrocarbures constitue un risque pour la santé humaine lié à l'écoulement des hydrocarbures solubles vers les nappes d'eaux souterraines destinées à la consommation humaine.

Un certain nombre de techniques de réhabilitation des sols peut être mis en place afin de traiter les sols contaminés par des hydrocarbures. Deux types de techniques existent, des techniques dite *ex-situ*, c'est-à-dire qu'elles nécessitent l'excavation des sols pollués et des techniques dites *in-situ* permettent la réhabilitation de sols contaminés aux hydrocarbures (Colombano *et al.*, 2010). Ces techniques dites *in-situ* sont intéressantes car elles permettent la réhabilitation des sols pollués ainsi que la dégradation ou la récupération des polluants directement sur site. Les traitements *in-situ* rencontrés sont l'oxydation chimique *in-situ* ou ISCO (Huling & Pivetz 2006; Siegrist *et al.*, 2011; Simonnot & Croze 2012), le lavage des sols par des agents tensio-actifs (Aggelopoulos *et al.*, 2009; Edwards *et al.*, 1994; Lee *et al.*, 2005), l'injection d'air ou sparging (Johnson *et al.*, 1993; Reddy & Tekola 2004) ou encore le traitement thermique (Johnson *et al.*, 2011).

Peu d'études comparent l'ensemble des techniques citées précédemment. En effet, en règle générale, les études réalisées sur l'ISCO comparent les oxydants usuels sur un type de polluant donné (Ko *et al.*, 2012; Krembs *et al.*, 2010; Usman *et al.*, 2012a; Yen *et al.*, 2011). Une étude a comparé l'oxydation par le persulfate et le lavage par un agent tensio-actif pour le traitement de DNAPL sur des colonnes (Hauswirth & Miller 2014). Une autre étude a étudié la comparaison des plusieurs traitements *in-situ* (atténuation naturelle, traitement par oxydation, lavage aux tensio-actifs et traitement thermique) sur les solvants chlorés (McGuire *et al.*, 2006). Cette étude a montré une plus grande efficacité du traitement thermique et de l'injection de tensio-actif par rapport aux deux autres traitements.

Chaque technique *in-situ* présente des avantages et des limites dans l'injection des agents traitants ainsi que pour la dégradation ou la récupération des polluants due aux propriétés du milieu poreux pollué ainsi que des polluants. En effet, la perméabilité du sol est un facteur important pour l'injection de solution liquide ou de gaz dans le milieu poreux alors que le traitement thermique va être influencé par la conductivité thermique du milieu poreux. Au cours de ces dernières années, ces techniques *in-situ* ont montré leur efficacité sur des sols contaminés par des hydrocarbures (United States Environmental Protection Agency 2006). Cependant, peu d'études mettent en avant le comparatif de ces différentes techniques. En effet, il semble important de connaître selon le type de sol à dépolluer ainsi que selon les polluants présents, quelle technique sera la plus avantageuse, tant en termes d'efficacité qu'en termes de coût financier.

Notre objectif est donc de comparer l'ensemble de ces techniques afin de déterminer les facteurs limitants chaque technique. Pour cela, nous travaillerons avec des milieux poreux et des mélanges de polluants présentant des propriétés physico-chimiques différentes. Afin d'obtenir le plus d'informations expliquant l'efficacité des technique *in-situ*, les expériences ont été réalisées dans un premier temps à l'échelle du laboratoire avant d'être testées à l'échelle du pilote.

Ce mémoire de thèse est organisé en cinq chapitres. Dans un premier, la synthèse bibliographique s'intéresse aux propriétés physicochimiques des hydrocarbures. Mais également à la description du mode d'action des techniques *in-situ*. Le deuxième chapitre présente les techniques analytiques ainsi que les protocoles d'extraction utilisés lors des expériences réalisées. Le troisième chapitre est consacré aux expériences

réalisées en réacteurs fermés sur la comparaison des oxydants usuels utilisés dans traitement par oxydation chimique *in-situ*. L'objectif de cette première expérience est de déterminer l'efficacité des oxydants sur un mélange de diesel ainsi que sur un mélange de benzène, toluène et oxyène dans un milieu poreux saturé, en fonction du temps de contact entre l'oxydant et le polluant mais également en fonction de la nature du milieu poreux. En effet, les expériences ont été réalisées sur une matrice sableuse pauvre en matière organique ainsi que sur une matrice sableuse enrichie en matière organique. Le troisième chapitre s'intéresse quant à lui aux comparatifs de quatre techniques *in-situ* : l'ISCO, le lavage aux tensio-actifs, l'injection d'air (sparging) et le traitement thermique. Ce comparatif a été réalisé dans des colonnes. Ainsi lors de cette seconde expérience, le rôle de l'écoulement des agents traitant sera étudié et comparé selon les techniques. Les dernières expériences ont été réalisées sur des pilotes 3D possédant un volume d'un mètre cube constitué de zones polluées hétérogènes. Dans cette dernière expérience, l'efficacité des traitements *in-situ* sera influencée par les propriétés du milieu poreux. De plus, dans ce chapitre nous nous intéresserons également à la modélisation des pilotes traités par l'agent oxydant et le tensio-actif. Ce chapitre va permettre de mettre en évidence le comportement des polluants et des agents traitants lors de leurs injections dans le milieu poreux.

Chapitre 1. Synthèse bibliographique

I. Introduction

I.1. Origines de la pollution aux hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des molécules dérivant du pétrole. Ce sont les composés de l'essence et du diesel. Plusieurs origines peuvent expliquer un déversement d'hydrocarbures. La Figure 1 présente le nombre de sites contaminés par différents polluants, répertoriés sur le territoire français en 2012. On peut voir que le plus grand nombre de sites répertoriés sont pollués par les hydrocarbures. Le deuxième type de pollution le plus rencontré est la pollution aux métaux.

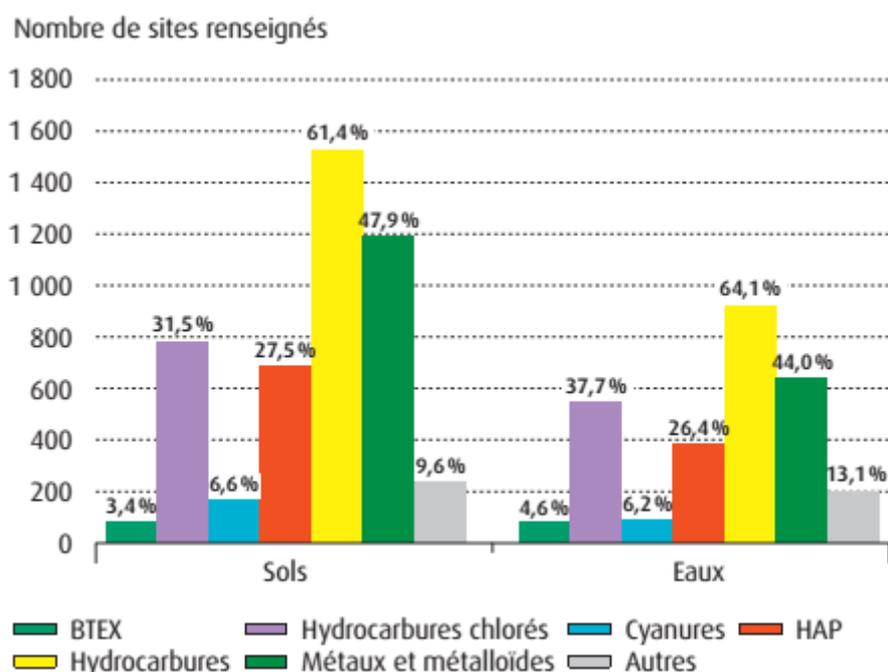


Figure 1. Polluants présents sur les sites contaminés (sols et eaux) (Antoni 2013)

La Figure 2 nous montre les principales sources accidentelles de contamination des sols répertoriées pour l'année 2012 (Antoni 2013). Le transport et l'industrie sont les sources majoritaires de contaminations accidentelles des sols. La pollution des sols peut être induite sous deux formes : une pollution diffuse ou une pollution ponctuelle.

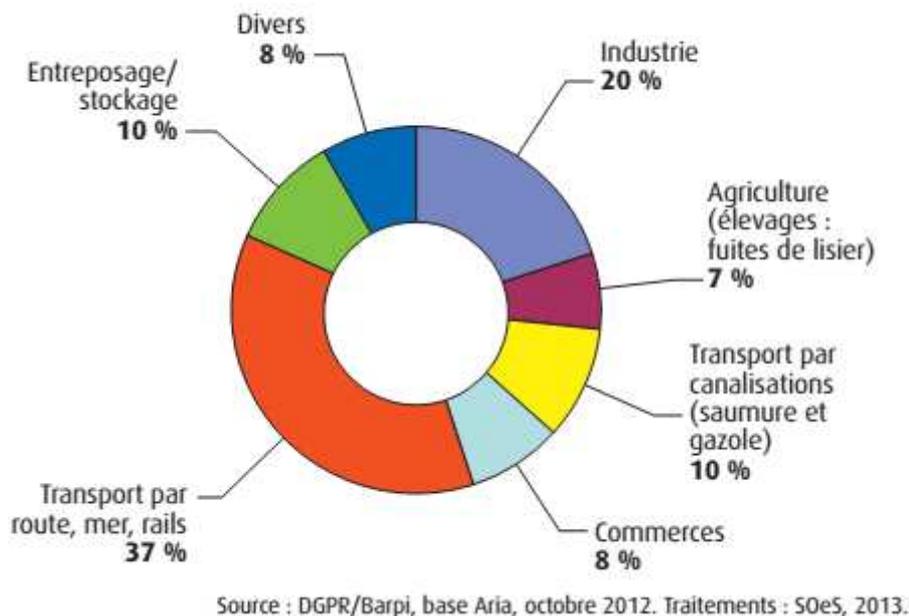


Figure 2. Source des pollutions des sols (Antoni 2013)

1.1.1. Pollution diffuse

Une pollution diffuse, consiste en un déversement continu des polluants dans le temps et dans l'espace. Ce type de pollution concerne les pollutions aériennes ou agricoles déversées sur des surfaces étendues.

1.1.2. Pollution ponctuelle

Une pollution ponctuelle désigne une pollution présentant en général des concentrations importantes, sur un temps court. Un camion contenant une cuve d'hydrocarbures, accidenté sur une route va déverser une grande quantité d'hydrocarbures sur une courte durée, on peut alors désigner cet exemple comme une pollution ponctuelle. De plus, comme nous le montre la Figure 2, l'industrie est également une source majeure de pollution ponctuelle.

1.2. Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures

Les composés chimiques du type hydrocarbure sont constitués essentiellement d'atomes de carbones et d'hydrogène. Les hydrocarbures sont les constituants principaux des carburants (essence et gasoil). La Figure 3 présente les principaux constituants du diesel. Ce carburant est majoritairement composé d'isoalcanes et de cycloalcanes (Lemière *et al.*, 2008). La Figure 4 présente les principaux composés de l'essence. Ce type de carburant, est quant à lui, majoritairement composé d'isoalcanes et de BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes).

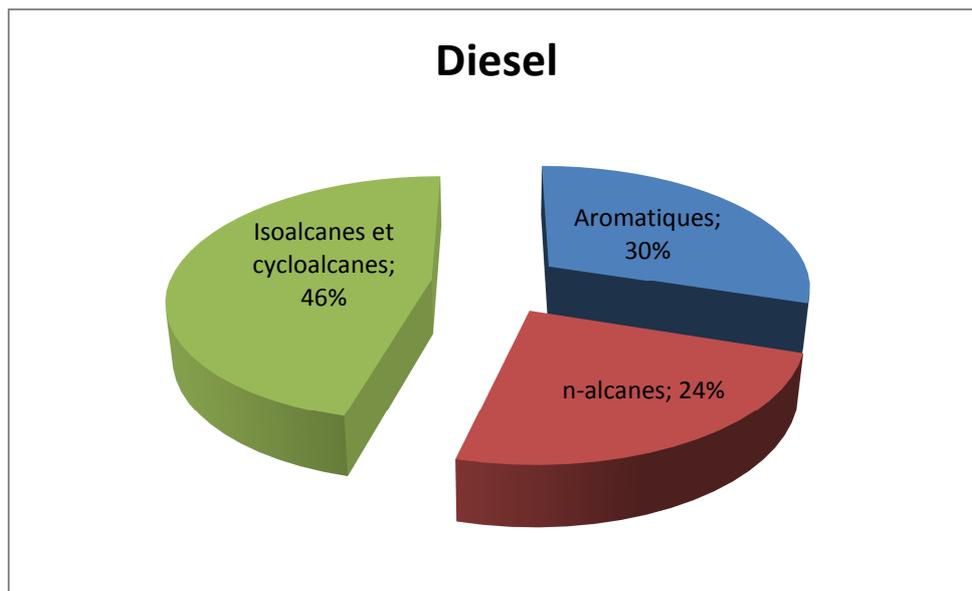


Figure 3. Composition du Gasoil (Lemière *et al.*, 2008)

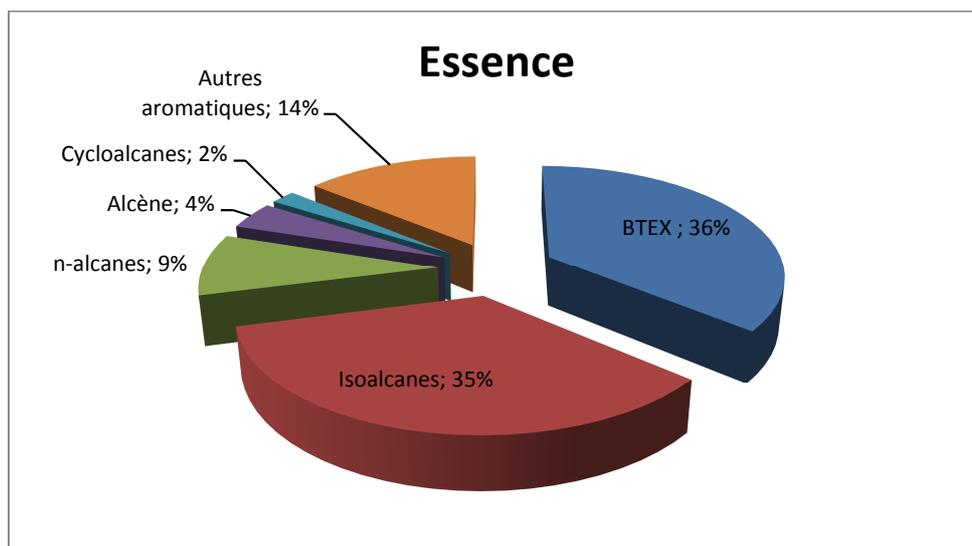


Figure 4. Composition de l'essence (Lemière *et al.*, 2008)

Les propriétés des physico-chimiques des hydrocarbures influençant leur transport sont les suivantes :

- ✓ La volatilité qui traduit la capacité d'un composé à être déplacé vers la phase gazeuse ;
- ✓ La solubilité qui traduit la capacité d'un composé à être dissous en phase aqueuse ;
- ✓ La densité qui va conditionner la direction verticale d'écoulement d'une phase organique en présence d'une nappe ;
- ✓ La viscosité d'un composé va déterminer sa résistance propre à un déplacement.

1.2.1. Propriétés des n-alcane

Les hydrocarbures saturés aliphatiques également nommés n-alcane, sont composés d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons simples. Ces hydrocarbures sont constitués d'une chaîne de carbone ouverte. La formule générale pour les hydrocarbures saturés est la suivante : C_nH_{2n+2} .

Tableau 1. Nature et utilisation des hydrocarbures aliphatiques (source, guide BRGM 2008)

Nombre de Carbone	Nature	Nom	Utilisation actuelle
C1	Gaz	Méthane	Gaz (chauffage, énergie, chimie)
C2	Gaz	Ethane	Gaz (chauffage, énergie, chimie)
C3	Gaz	Propane	GPL
C4	Gaz	Butane	GPL
C5-C10	Liquide	Essence	Carburants, solvants
C9-C20	Liquide à visqueux	Kérosène/Gasoil	Carburants, chauffage
C20-C40	Solide	Goudron	Revêtements routiers et couverture

Les propriétés de ce type d'hydrocarbure vont être dépendantes du nombre de carbones contenus dans les molécules (Tableau 1). Ainsi, trois sous-groupes ont pu être constitués selon le nombre de carbone de la molécule :

- ✓ C1-C4 : molécules présentes sous forme gazeuse à températures ambiantes ;
- ✓ C5-C16 : molécules présentes sous forme liquide à température ambiante ;
- ✓ >C16 : molécules présentes sous formes solides à température ambiante.

Le nombre de carbones va déterminer les propriétés physiques des polluants.

- ✓ Solubilité

La solubilité des hydrocarbures aliphatiques varie avec le nombre de carbones (Tableau 2), mais reste cependant très faible. En effet les composés en C5 se rapprocheront d'une solubilité de 30 mg/L contre 0,07 mg/L pour les composés en C9 à température ambiante.

Tableau 2. Solubilité et pression de vapeur des hydrocarbures aliphatiques de C5 à C21

Hydrocarbures aliphatiques	Solubilité à 20°C (g/L)	Pression de vapeur (Pa)
C5-C6	360	35000
C6-C8	5,4	6300
C8-C10	0,43	630
C10-C12	0,034	63
C12-C16	0,00076	4,8
C16-C21	0,0000025	0,11

✓ Volatilité

Les hydrocarbures légers inférieurs à C6 sont très volatils, ils possèdent des pressions de vapeur élevées (Perry *et al.*, 1997) (Tableau 2). Ces composés sont donc susceptibles d'être transportés sous forme gazeuse au sein de la zone non saturée du sol. Plus le nombre de carbones augmente et plus la pression de vapeur de ces polluants diminue. On a donc une diminution du potentiel de volatilisation avec l'augmentation du nombre de carbone contenus dans ce type d'hydrocarbure.

✓ Densité

Plus les hydrocarbures aliphatiques possèdent une chaîne carbonée courte et plus leur densité est faible et inversement (Tableau 3). Selon la nomenclature anglo-saxonne, les composés organiques possédant une densité inférieure à 1 sont nommés L-NAPL (Light Non Aqueous Phase Liquid). Les hydrocarbures possèdent une densité inférieure à 1, ils sont donc nommés ainsi. La densité de l'eau étant égale à 1, les hydrocarbures aliphatiques seront distribués au-dessus de la phase aqueuse.

Tableau 3. Densité relative des hydrocarbures aliphatiques C4 à C12 (M. Al Qubeissi *et al.*, 2015 et Iwahashi *et al.*, 1990)

n-alcanes	Densité relative à 15°C	Viscosité 20°C (Cp)
C4	0,592	
C5	0,631	0,225
C6	0,662	0,309
C10	0,737	0,833
C12	0,753	1,324

✓ La viscosité

La viscosité des hydrocarbures aliphatiques augmente avec l'augmentation du nombre de carbones (Iwahashi *et al.*, 1990). Elle reste inférieure à celle

de l'eau (1,14 cp à 20°C) jusqu'à une chaîne avec 10 carbones. La viscosité de C12 est supérieure à celle de l'eau. Les polluants possédant une viscosité inférieure à celle de l'eau seront plus mobiles que l'eau. Les hydrocarbures supérieurs à C10 sont moins mobiles.

1.2.2. Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques sont constitués d'un cycle benzénique C6 sur le lequel peut se brancher une chaîne carbonés linéaire ou non. Du fait de la présence d'un cycle benzénique, ce type de composé possède des propriétés physico-chimiques différentes des alcanes linéaires.

L'origine majeure de ce type de polluant est l'industrie chimique. Les dérivés pétroliers contiennent une petite proportion de composés aromatiques. Une famille largement répandue dans les carburants est constituée par les BTEX. En effet, dans l'essence, on retrouve de 30 à 40% de BTEX (Figure 4). La répartition des BTEX au sein de l'essence est décrite dans la Figure 5 (Mitra & Roy 2011).

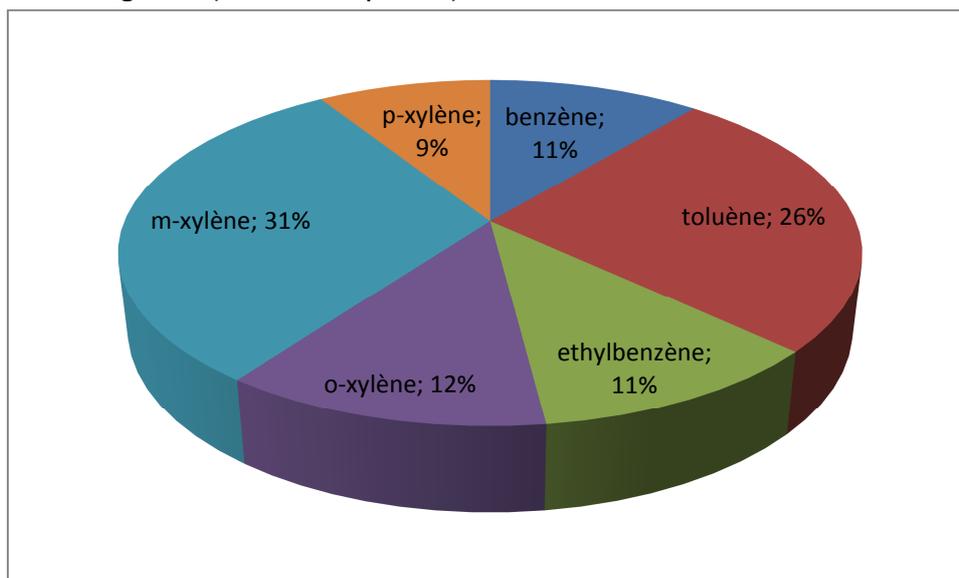


Figure 5. Exemple de répartition en masse des BTEX dans l'essence (ata Mitra and Roy, 2011)

Tableau 4. Propriétés physico-chimiques des BTEX

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes
Solubilité à 25°C (mg/L)	1800	520	150	150
Pression de vapeur à 25°C (Pa)	12639	3787	1282	889
Densité	0,8765	0,8669	0,867	0,8685
Viscosité à 20°C (Cp)	0,65	0,59	0,68	0,69

✓ Solubilité

Le noyau benzénique seul (benzène) présente une forte solubilité à l'eau (Tableau 4). La présence de groupements carbonés sur le noyau benzénique diminue leur solubilité. Plus les groupements attachés au noyau benzénique possèdent un grand nombre de carbones et plus la solubilité du composé diminue.

✓ Volatilité

La volatilité des BTEX est exprimée par la pression de vapeur. En effet, plus la pression de vapeur des composés est élevée et plus leur capacité de volatilisation sera, elle aussi, élevée. La pression de vapeur des hydrocarbures monocycliques est supérieure à la pression de vapeur des hydrocarbures aliphatiques de plus de 6 carbones (Perry *et al.*, 1997). Comme pour la solubilité, la présence d'une longue chaîne sur le noyau benzénique diminue la pression de vapeur du composé et ainsi diminue sa capacité à être volatilisé (Tableau 4).

✓ Densité

Comme pour les hydrocarbures aliphatiques, les BTEX possèdent une densité inférieure à celle de l'eau (Tableau 4). Ils sont donc nommés L-NAPL et vont se positionner au toit de la nappe.

✓ Viscosité

La viscosité des BTEX est inférieure à la viscosité de l'eau qui est égale à 1,14 cp à 20°C (Tableau 4). Les BTEX sont donc plus mobiles que l'eau (ITRC 2005; Prager 1995; Ullman 1996).

I.3. Mécanismes de transport des hydrocarbures

Lors d'un déversement d'hydrocarbures sur un sol, ces polluants vont avoir tendance à s'écouler à travers le milieu poreux insaturé et perméable. Le taux d'hydrocarbures dans le sol va dépendre de la nature et de la structure du sol mais également de la nature et de la quantité de polluant déversé.

I.3.1. Propriétés du milieu poreux

I.3.1.1. Porosité

La porosité totale d'un sol est définie selon l'équation (Eq.1. 1) :

$$\emptyset = \frac{V_{\text{pore}}}{V_T} \quad \text{Eq.1. 1.}$$

Avec \emptyset correspondant à la porosité totale du sol, V_{pore} désignant le volume de vide contenu dans le sol et V_T correspond au volume total du sol.

Ainsi, en cas de présence de L-NAPL dans le sol, le volume de vide également appelé volume poral va être partagé entre la phase gazeuse, l'eau et le NAPL.

I.3.1.2. Perméabilité

La perméabilité du milieu poreux est dépendante du type de fluide traversant le milieu poreux. L'écoulement d'eau au sein du sol est décrit par la loi de Darcy. En présence de NAPL, la loi de Darcy a été généralisée (Burdine 1953). La vitesse d'écoulement d'un fluide au sein du milieu poreux peut s'écrire selon l'équation (Eq.1. 2.).

$$\vec{v}_i = -\mathbf{k} \frac{k_{ri}}{\mu_i} (\overrightarrow{\text{grad}P_i} - \rho_i \vec{g}) \quad \text{Eq.1. 2.}$$

Avec k représentant la perméabilité intrinsèque du milieu poreux (m^2), k_{ri} est la perméabilité relative qui est une valeur empirique dépendante des fluides présents. La Figure 6 présente un exemple de perméabilité relative des NAPL et de l'eau. On observe une diminution très rapide de la perméabilité relative à l'eau dès que la saturation en eau est inférieure à 100% (Williams & Wilder 1971). Ainsi, la présence de NAPL induit une diminution marquée de la perméabilité de l'eau. On observe le même phénomène, bien moins marqué, pour la perméabilité relative des NAPL.

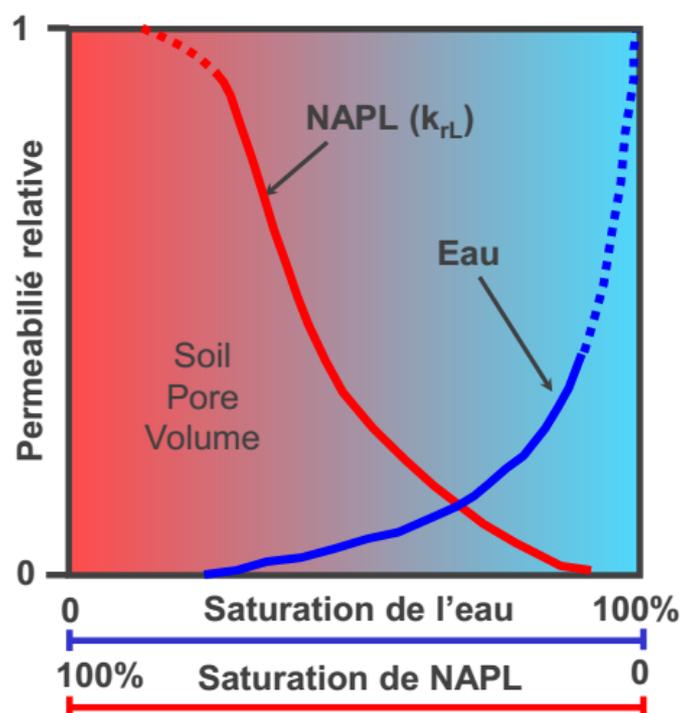


Figure 6. Perméabilité relative des NAPL et de l'eau (Williams & Wilder 1971)

1.3.2. Migration de L-NAPL dans les sols

L'écoulement des L-NAPL à travers le milieu poreux est dû à la gravité ainsi qu'aux forces capillaires. Sachant que les L-NAPL possèdent une densité inférieure à celle de l'eau, ils resteront proches du toit de la nappe. Une quantité suffisante de L-NAPL doit être déversée afin de former une nappe de flottant au-dessus de la nappe d'eau. En cas de quantité plus faible, la pollution sera visible sous la forme de gouttes de L-NAPL piégées dans le volume poreux. Le déversement de L-NAPL, peut conduire à la dispersion de ces polluants, à une volatilisation en zone non saturée, et à une solubilisation dans la nappe phréatique (Huntley & Beckett 2002) induisant ainsi un risque sanitaire (Figure 7).

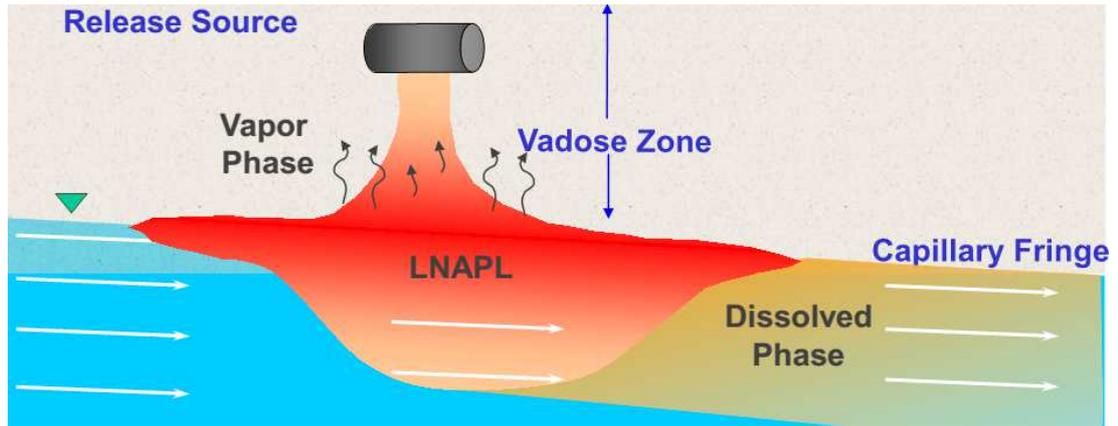


Figure 7. Déversement de L-NAPL, transport et migration de ces polluants

I.3.2.1. Volatilisation des L-NAPL

La volatilisation dans le cas d'un mélange de L-NAPL va dépendre de la Loi de Raoult (Eq.1. 3) :

$$C_G = X_i \left(\frac{P^\circ}{RT} \right) \quad \text{Eq.1. 3.}$$

Où C_G désigne la concentration en L-NAPL en phase gazeuse (mol/L), X_i correspond à la fraction molaire du polluant dans la phase organique, et P° correspond à la pression de vapeur saturante du polluant (Pa).

Ainsi, un polluant possédant une pression de vapeur saturante élevée présent en grande quantité sera fortement volatilisé.

I.3.2.2. Dissolution des L-NAPL

Comme pour la volatilisation d'un mélange de L-NAPL, la dissolution de ce même mélange va suivre la loi de Raoult (Eq.1. 4) ainsi que la loi de Henry:

$$C_L = S X_i \quad \text{Eq.1. 4.}$$

Avec C_L la concentration en polluant à l'équilibre dans la phase aqueuse (g/L), S la solubilité du polluant dans l'eau (g/L) et X_i la fraction molaire du polluant.

Un polluant présent en grande quantité et possédant une forte solubilité sera fortement dissous en phase aqueuse.

I.3.1. Mécanisme de transport des polluants en phase aqueuse

On peut regrouper le phénomène de transport selon trois mécanismes : le mécanisme d'advection, de dispersion et de diffusion des polluants.

I.3.1.1. Mécanisme d'advection

Le mécanisme d'advection correspond au mouvement de la vapeur ou des liquides dans les eaux souterraines ou les gaz du sol en réponse à un gradient de pression (Robin Semer & Reddy 1998). Ce phénomène engendre la migration des polluants dans le sol en fonction de la perméabilité et de la saturation en eau des sols. Ce phénomène implique donc un transfert de masse des polluants.

I.3.1.2. Mécanisme de dispersion

Le mécanisme de dispersion a pour effet l'étalement des polluants dans les eaux souterraines et dans les gaz du sol. L'injection d'air ainsi que l'augmentation de la température du milieu poreux favorise ce mécanisme. La dispersion facilite le phénomène d'adsorption des polluants à la surface du sol par l'augmentation du contact entre le polluant et le sol.

La turbulence engendrée par l'injection d'air dans les sols favorise les deux mécanismes d'advection et de dispersion.

I.3.1.3. Mécanisme de diffusion

Ce mécanisme de diffusion correspond à la migration des polluants de la zone très concentrée vers la zone moins concentrée. Le flux de diffusion des polluants suit la loi de Fick et dépend de la tortuosité des sols. La tortuosité d'un sol est une estimation macroscopique de la sinuosité des pores.

I.4. Toxicité et impact sur l'environnement

I.4.1. Hydrocarbures aliphatiques

Ces composés sont connus pour être toxiques en cas d'inhalation prolongée, d'ingestion ou de contact direct sur la peau.

Leur faible solubilité limite les risques de dissolution de ces composés dans la nappe phréatique limitant ainsi les risques de contamination des eaux destinées à la consommation humaine.

I.4.2. BTEX

Contrairement aux hydrocarbures aliphatiques, les BTEX présentent un danger plus important dû à leurs propriétés physico-chimiques.

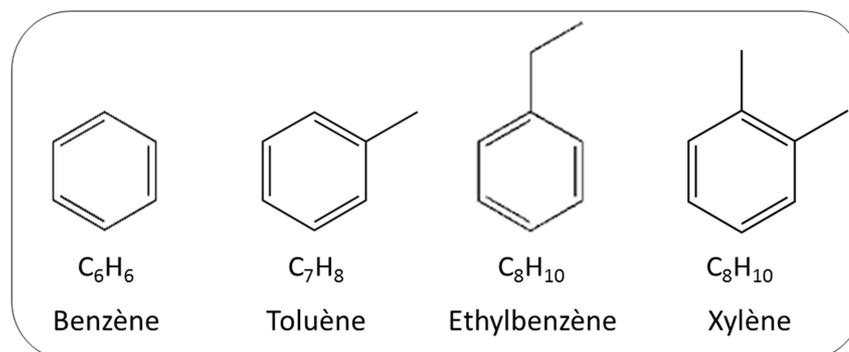


Figure 8. Benzène, toluène, ethylbenzène et xylène (BTEX)

I.4.2.1. Le benzène

Le benzène est reconnu comme étant un agent cancérigène, de plus sa solubilité dans l'eau (1,83 g/L à 25°C) ainsi que sa pression de vapeur saturante élevée (0,13 atm à 25°C), peuvent conduire ce polluant à être volatilisé dans l'atmosphère mais également à être dissous dans les nappes phréatiques. La valeur limite de la concentration en benzène dans les eaux de surfaces, définie par la norme de qualité des eaux, est égale à 10 µg/L (INERIS 2014). La principale voie de contamination de l'homme par le benzène est l'inhalation (Bisson, Dujardin, *et al.*, 2006).

I.4.2.2. Le toluène

La norme de qualité des eaux a défini une concentration limite en toluène égale à 74 µg/L (INERIS 2014). Comme pour le benzène, le toluène possède une pression de vapeur saturante élevée (0,03 atm) ainsi qu'une solubilité dans l'eau moyenne (550 mg/L à 25°C). Ainsi, ce polluant peut être rejeté dans l'atmosphère mais également être dissous dans les eaux souterraines. Cependant, Price *et al.*, 1974, ont montré que ce polluant est facilement biodégradable (Bisson, Diderich, *et al.*, 2005).

I.4.2.3. L'éthylbenzène

L'éthylbenzène quant à lui possède une solubilité faible (175 mg/L à 25°C) et une pression de vapeur saturante (0,01 atm) permettant sa volatilisation. Ainsi, il sera préférentiellement volatilisé dans l'atmosphère conduisant à une voie d'intoxication majeure par l'inhalation (Bisson, Doornaert, *et al.*, 2005). La valeur limite de concentration d'éthylbenzène dans les eaux, définie par la norme de qualité des eaux, est égale à 20 µg/L (INERIS 2014).

I.4.2.4. Le xylène

Le xylène ainsi que ses isomères sont considérés comme des produits nocifs, irritants et inflammables. Ce polluant est connu pour être toxique, bio-accumulable et nocif pour l'environnement. La norme de qualité des eaux a fixé une concentration limite égale à 10 µg/L (INERIS 2014). Ce polluant possède une solubilité faible mais non négligable de 175 mg/L à 25°C. La pression de vapeur saturante moyenne (0,009 atm) est nettement plus faible que pour le benzène et le toluène (Bisson, Diderich, *et al.*, 2006).

Les données toxicologiques concernant l'adsorption de BTEX par l'homme ou l'animal, sont décrites dans le Tableau 5.

Tableau 5. Toxicité du mélange de BTX sur l'homme et l'animal (INERIS 2014)

Polluants	Voies d'exposition	Concentration limite dans l'air (µg/m ³)	Taux d'adsorption		Organes cibles	
			Homme	Animal	Principal	Secondaire
Benzène	En tête	5				
	Inhalation		50%		Système hématopoïétique	Système nerveux central et système immunitaire
	Ingestion			97%		Système immunitaire
Toluène	Cutanée	260	0,4 mg/cm ² /h	<1% (0,619 mg/cm ² /h)	Irritant	
	Inhalation		50%			
	Ingestion		100%		Système nerveux central	Foie, rein, fœtus, lait maternel
Ethylbenzène	Cutanée	Non concerné				
	Inhalation		49-64% (exposition de 8h à 23-85 ppm)	44%	Foie et rein	système hématologique
	Ingestion		non déterminé	non déterminé	non déterminé	non déterminé
Xylène	Cutanée	Non concerné	4-33 mg/cm ² /h	0,002 mg/cm ² /h (3h)	non déterminé	non déterminé
	Inhalation		62-64%	non déterminé	Système nerveux central, foie, sang, poumons	peau, rate, rein
	Ingestion		non déterminé	non déterminé	Aucun	
	Cutanée		150-160 µg/min	non déterminé	Yeux, système nerveux central, peau, foie	

II. Traitements *in-situ*

II.1. Oxydation chimique *in-situ*

L'oxydation chimique est un traitement relativement récent ayant fait l'objet de nombreuses études au Etats-Unis (ITRC 2005; Siegrist *et al.*, 2011) Ces études ont été menées sur des sols et des eaux souterraines. En France, des études sur l'application de cette technique ont également été menées (Touzé, Ignatiadis, et Saada 2005; ADEME, s. d.; Colombano et al. 2010; ITRC 2005; Simonnot & Croze 2012) . Ce type de traitement peut être appliqué sur de nombreuses familles de polluants tels que les solvants chlorés, les BTEX, les HAP, les hydrocarbures, les pesticides etc. (ITRC 2005; Simonnot & Croze 2012). Le principe de ce traitement est d'injecter les oxydants sous formes liquide, solide ou gazeuse dans le milieu poreux ou la nappe, afin d'oxyder les polluants présents (Figure 9). L'oxydation des polluants en eau et dioxyde de carbone est dite complète. La dégradation des polluants peut également former des composés plus facilement biodégradables par l'écosystème. Ce type de traitement s'applique en zone saturée mais également en zone non saturée. L'oxydation des sols pollués entraîne la production de sous produits issus des polluants traités. Ces sous produits peuvent être tout aussi néfaste et plus encore que les polluants principaux. Il est donc important de prendre en considération les différentes étapes d'oxydation afin d'atteindre une oxydation complète des polluants majeurs et ainsi limiter la production de sous-produits.

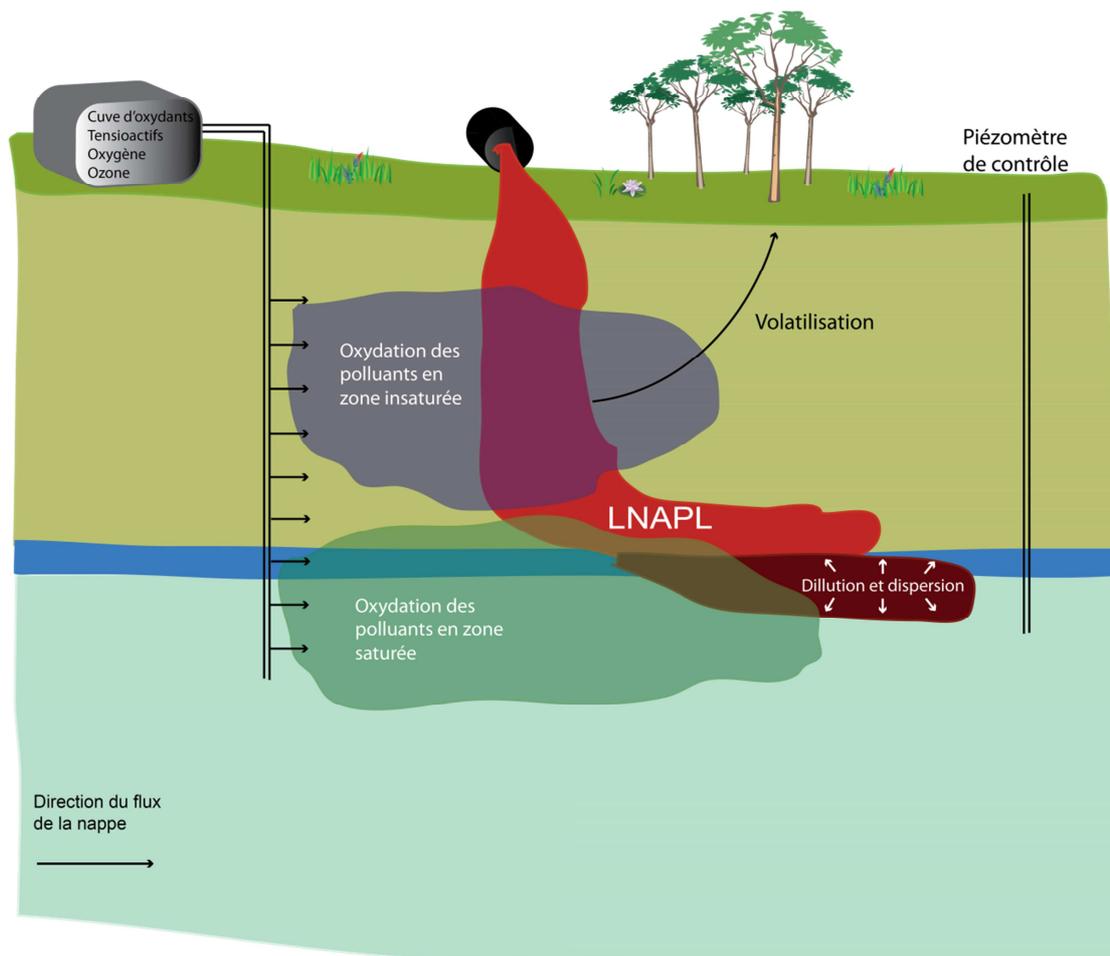


Figure 9. Illustration de l'oxydation chimique *in-situ* possible en zone non saturée et saturée sur un site contaminé au L-NAPL représenté par la nappe rouge.

L'oxydation chimique *in-situ* utilise des oxydants solubles en phase aqueuse. Les oxydants couramment employés sont le permanganate de potassium ou de sodium, le persulfate de potassium ou de sodium, le réactif de Fenton qui est un mélange de peroxyde d'hydrogène catalysé par du fer (II) et l'ozone (Brown *et al.*, 2003; Kluck & Achari 2004; ITRC 2005; Huling & Pivetz 2006; Siegrist *et al.*, 2011). Le choix de l'oxydant est déterminant, il va dépendre de la géologie du site et notamment de l'accessibilité aux polluants à traiter et de la nature du sol, du type de polluants présents et du type d'injection mis en place afin d'optimiser le contact oxydant/polluant.

II.1.1. *Demande naturelle du sol en oxydant (NOD)*

Lors de la mise en place d'un traitement d'oxydation chimique *in-situ*, il est important de connaître la demande naturelle d'un sol en oxydant. Un sol riche en éléments réducteurs va consommer une partie des oxydants destinés à l'oxydation des polluants. La présence de métaux tels que le fer et le manganèse peuvent engendrer une forte consommation de l'oxydant (Barcelona & Holm 1991; Mumford *et al.*, 2005; Urynowicz *et al.*, 2008; Xu & Thomson 2009). Une autre source potentielle de consommation de l'oxydant, est la matière organique présente dans le sol. Cependant, aucune corrélation directe n'a pu être définie entre la présence de matière organique et la demande naturelle d'un sol en oxydant. Cette demande naturelle en oxydant varie fortement d'un site à l'autre. Dans certains cas, la mise en place d'un traitement par oxydation chimique *in-situ* est déraisonnable au vu des fortes quantités d'oxydants nécessaires induisant un cout de dépollution excessif (Haselow *et al.*, 2003; Mumford *et al.*, 2005). Avant la mise en place d'un traitement *in-situ* faisant appel aux oxydants, il est donc nécessaire de déterminer la demande naturelle du sol en oxydant. Cette étape primordiale peut être réalisée sur des colonnes contenant le sol à analyser (Mumford *et al.*, 2005).

II.1.2. *Méthodes d'injection des oxydants*

Plusieurs méthodes d'injection des oxydants au sein du sol existent (Tableau 6). Les différentes études réalisées sur sites ont cependant montré l'utilisation plus marquée de piézomètres classiques d'injection ainsi que l'utilisation de géoprobes.

Tableau 6. Description des différentes méthodes possible pour mettre en place un traitement par oxydation chimique *in-situ* (Source : Siegrist *et al.*, 2011)

Méthode d'injection	Profondeur d'utilisation	Commentaire	Fréquence d'usage/ cas d'études (%)	Références
Piézomètre d'injection				
Injection d'oxydant par l'intermédiaire d'un piézomètre permanent ou temporaire	Illimité	Les piézomètres peuvent être utilisés pour la réinjection	47	(Huling & Pivetz 2006; Krembs 2008; Los Angeles Regional Water Quality Control & Board Jurisdiction 2009; Siegrist 2001)
Geoprobe				
Injection directe de l'oxydant via Geoprobe	Limité aux contraintes de la machine	Nécessité de mettre en œuvre de nouveau point d'injection en cas de re-injection	23	(Huling & Pivetz 2006; Krembs 2008; Los Angeles Regional Water Quality Control & Board Jurisdiction 2009; Siegrist 2001)
Point d'injection de gaz				
Puits de barbotage afin d'injecter les gaz (air, ozone)	Limité par la pression nécessaire pour délivrer le gaz		14	(Huling & Pivetz 2006; Siegrist 2001)
Infiltration				
Tranchées, galeries, puits vertical placé en zone non saturée afin de permettre la migration verticale de l'oxydant à travers la zone contaminée	Limité par la profondeur de la zone non saturée	NOD du sol peut limiter la pénétration de l'oxydant jusqu'à la zone contaminée	10	(Siegrist <i>et al.</i> , 1998; Siegrist 2001)
Recirculation				
Injection couplée à la recirculation de l'eau via un puits d'injection	Illimité	Rayon d'influence large entre puits	7	(Lowe <i>et al.</i> , 2002; Palaia & Sprinkle 2004; West <i>et al.</i> , 1998)
Fracturation				
Fracturation hydraulique afin de former un passage pour permettre à l'oxydants d'être injecté	Limité par la pression nécessaire à la fracturation du sol	Méthode applicable dans des zones de très faible perméabilité inaccessible autrement	6	(Murdoch <i>et al.</i> , 1997; Palaia & Sprinkle 2004; Siegrist <i>et al.</i> , 1999)
Mélangeur mécanique				
Large tarière permettant de mélanger l'oxydant	Limité par la profondeur de	Permet d'optimiser le contact	2	(Cline <i>et al.</i> , 1997; Haselow <i>et al.</i> , 2008)

avec le sol et l'eau contaminée	pénétration de la tarière	oxydant/polluant		
Piézomètre horizontal				
Piézomètre introduit horizontalement et percé permettant l'injection des oxydants	Limité par l'angle de pénétration du piézomètre	Peut être placé sous des bâtiments ou dans des zones difficiles d'accès	1	(Strong & Bozzini 2006; Siegrist 2001; West <i>et al.</i> , 1998)

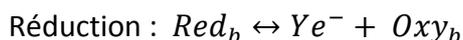
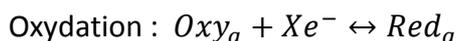
II.1.3. Effet rebond

Après l'injection des oxydants dans les zones polluées, le suivi des concentrations en polluants peut montrer une augmentation de ces concentrations, c'est ce qu'on appelle l'effet « Rebond ». Ce phénomène peut être induit dans trois cas (Huling & Pivetz 2006; ITRC 2005; Simonnot & Croze 2012) :

- ✓ L'injection d'oxydant a été réalisée avec un fort volume de solution oxydante déplaçant ainsi l'eau contaminée. Le retour à des concentrations ambiantes va suivre l'évolution de l'écoulement naturel.
- ✓ La présence de polluants adsorbés dans le sol qui lors de l'injection des solutions oxydantes ont pu être désorbés. Cette désorption est souvent lente et ainsi induit un accroissement des concentrations en polluant.
- ✓ Enfin, le contaminant peut être présent en grande quantité sous la forme d'une phase organique. Ainsi, lors du traitement, seule la partie dissoute est éliminée. On a donc un accroissement des concentrations en polluant issues de la phase organique.

II.1.4. Oxydants et réactions

La réaction d'oxydation est une réaction chimique durant laquelle un composé va perdre un ou plusieurs électrons. L'oxydant est la molécule qui est appelée accepteur d'électrons alors que le réducteur va être appelé le donneur d'électrons (Stumm & Morgan 1996).



La réaction d'oxydo-réduction peut alors s'écrire ainsi :



Cette réaction chimique fait intervenir le potentiel d'oxydation des oxydants également appelé potentiel standard d'oxydoréduction (E°). Ce potentiel est défini à partir d'un couple redox de référence : le couple H_2/H^+ à pH = 0 et à 25°C. De plus certains oxydants peuvent également générer des radicaux par la présence de catalyseur et ainsi augmenter leur potentiel d'oxydo-réduction. C'est le cas du persulfate activé au fer(II), de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène activé au fer(II) appelé également le réactif de Fenton (Block *et al.*, 2004; Watts & Teel 2005; Yu *et al.*, 2007a).

Les oxydants couramment utilisés cités dans le Tableau 7, possèdent des potentiels d'oxydo-réduction suffisant pour oxyder une grande partie des polluants organiques.

Tableau 7. Caractéristiques chimiques des oxydants seuls et réactivés pour l'oxydation des composés organiques (Source : Siegrist *et al.*, 2011)

Oxydant	Formule chimique	Activateur	Espèces réactives	Potentiel standard d'oxydoréduction E° (V)
Permanganate	KMnO ₄ ou NaMnO ₄	Aucun	MnO ₄ ⁻	+ 1,7
			OH [•]	+2,8
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Fe(II), Fe(III)	O ₂ ^{•-}	-2,4
			HO ₂ [•]	+ 1,7
			HO ₂ ⁻	-0,88
			O ₃	+2,1
Ozone	O ₃	Aucun	OH [•]	+2,8
			S ₂ O ₈ ²⁻	+2,1
Persulfate	Na ₂ S ₂ O ₈	Fe(II), Fe(III), la chaleur, H ₂ O ₂ , pH élevé	SO ₄ ^{•-}	+2,6

Ces oxydants sont employés majoritairement pour oxyder des hydrocarbures aliphatiques insaturés ou aromatiques (Huling & Pivetz 2006) mais également pour oxyder des solvants chlorés. Les hydrocarbures aliphatiques saturés sont quant à eux plus difficiles à oxyder du fait de leur stabilité chimique. Le Tableau 8 présente les polluants cibles des oxydants usuellement utilisés.

Tableau 8. Polluants cibles et récalcitrants selon les oxydants employés (Siegrist et al. 2011)

Oxydants	Polluants facilement oxydés	Polluants Récalcitrants	Références
Permanganate (MnO₄⁻)	Composés chlorés insaturés (PCE, TCE,...) Hydrocarbures insaturés Toluène, Ethylbenzène et Xylène (TXE) Composés phénoliques HAP	Composés chlorés saturés Hydrocarbures saturés Benzène	(Brown <i>et al.</i> , 2003; Huang <i>et al.</i> , 2002a; Lee <i>et al.</i> , 2009; MacKinnon & Thomson 2002; Schnarr <i>et al.</i> , 1998; Siegrist <i>et al.</i> , 2011; de Souza e Silva <i>et al.</i> , 2009; Siegrist 2001; Waldemer & Tratnyek 2006)
Peroxyde activé (OH[•],...)	Composés chlorés insaturés Cholorobenzène et chlorophénol Hydrocarbures insaturés et saturés BTEX Composés phénoliques HAP	Composés chlorés saturés PCB	(Crimi & Siegrist 2005; Crimi & Taylor 2007; Gates & Siegrist 1995; Kanel <i>et al.</i> , 2003; Peters <i>et al.</i> , 2001; Romero <i>et al.</i> , 2011; Siegrist <i>et al.</i> , 2011)
Ozone (O₃ et OH[•])	Composés chlorés insaturés Hydrocarbures insaturés et saturés BTEX Composés phénoliques HAP	Composés chlorés saturés PCB	(Franco <i>et al.</i> , 2012; Gamal El-Din <i>et al.</i> , 2006; Garoma <i>et al.</i> , 2008; Anna Goi <i>et al.</i> , 2006; O'Mahony <i>et al.</i> , 2006a; Rivas <i>et al.</i> , 2009a; Siegrist <i>et al.</i> , 2011; Strong & Bozzini 2006; Yu <i>et al.</i> , 2007a)
Persulfate activé (SO₄^{•-})	Composés chlorés insaturés Hydrocarbures insaturés et saturés BTEX HAP	Composés chlorés saturés PCB	(Crimi & Taylor 2007; Do <i>et al.</i> , 2010; Liang <i>et al.</i> , 2004; Liang, Lee, <i>et al.</i> , 2008; Liang <i>et al.</i> , 2009; Long <i>et al.</i> , 2014; Siegrist <i>et al.</i> , 2011; Sra <i>et al.</i> , 2008; Sra <i>et al.</i> , 2013; Yen <i>et al.</i> , 2011; Zhao <i>et al.</i> , 2013)

L'efficacité des oxydants va également dépendre de son contact avec la source de pollution.

II.1.4.1. Le permanganate de potassium

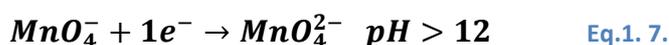
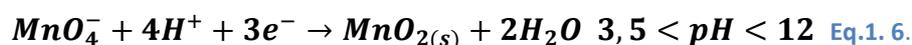
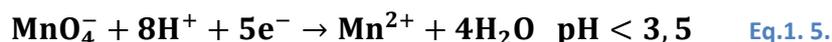
Le permanganate est un oxydant couramment utilisé dans le traitement des sols par oxydation chimique. Il a longtemps été utilisé dans le traitement des eaux, ainsi que dans l'industrie chimique (Dietrich *et al.*, 1995; Singh & Lee 2001). Le permanganate est connu pour avoir un potentiel d'oxydo-réduction élevé, stable mais également sans sous-produit toxique. Il existe sous deux formes, le permanganate de potassium et le permanganate de sodium (Tableau 9). Le permanganate de sodium possède une solubilité nettement supérieure à celle du permanganate de potassium, 900 g/L à 20°C contre 65 g/L à 20°C. Cependant le coût de revient du permanganate de sodium est nettement supérieur à celui du permanganate de potassium. Le pourcentage massique maximal de permanganate de potassium en solution sur site doit être proche de 4-5% afin d'éviter la précipitation de ce sel par exemple en cas de forte diminution de température.

Tableau 9. Comparaison des propriétés physico-chimiques du permanganate de sodium et de potassium

Propriétés	Permanganate de sodium	Permanganate de potassium
Masse molaire (g/mol)	141,93	158,03
Aspect physique	Liquide	Sel
Solubilité à 20°C (g/L)	900	65
Densité	1,36-1,39 (solution massique à 40%)	1,039 (solution massique à 6%)

II.1.4.1.a. Réactions et Mécanisme

Le permanganate est un oxydant qui réagit principalement par un transfert direct d'électrons sans intermédiaire radicalaire. Le nombre d'électrons transférable va dépendre de la réaction mise en jeu qui est elle-même dépendante du pH de la solution (Eq.1. 5, Eq.1. 6, Eq.1. 7). Sous condition de pH acide, un plus grand nombre d'électrons est transférable (Siegrist et al. 2011).



Dans la majorité des cas, le pH du sol ou de l'eau contaminé est compris entre 3,5 et 12. Ainsi, l'équation prédominante est l'équation Eq.1. 6 (Siegrist *et al.*, 2011). Le permanganate, lors de la réaction, va produire du dioxyde de manganèse qui est un solide. Lors du traitement de zones fortement impactées par la pollution, le pH peut subir de grandes variations. Des valeurs de pH proche de 1 ont été observées en laboratoire lors de l'oxydation d'une phase organique contenant du TCE et du PCE (MacKinnon & Thomson 2002).

De nombreuses études ont montré la réaction du permanganate avec de nombreux polluants organiques (Tableau 8). La réactivité de cet oxydant est due à la structure chimique des polluants organiques. En effet, la réactivité du permanganate est fonction du type de liaison carbone ainsi que du type de groupement fonctionnel présent sur les polluants organiques. Les alcènes sont facilement oxydés par le permanganate en raison de la présence de doubles liaisons contenant des électrons π . Les mécanismes réactionnels de cet oxydant sur les alcènes sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10. Processus d'oxydation après oxydation de composé aliphatique insaturé par le permanganate de potassium (source : Singh et Lee, 2001)

Réducteur	Processus
RCH=CHR	Cis-dihydroxylation
RCH=CHR	Clivage
RCH=CR ₂	Formation d'une Ketol
R ₂ C=CR ₂	Clivage

Sur les composés aliphatiques saturés, le permanganate est connu pour être moins réactif. Cette faible efficacité peut être expliquée par l'absence de doubles liaisons et donc l'absence d'électron π . Ainsi, le permanganate n'est pas assez puissant pour arracher un électron d'une simple liaison σ carbone-carbone. La présence de groupe fonctionnel sur un polluant aliphatique saturé permet au permanganate d'oxyder ce type de polluant (Arndt 1981).

Les composés aromatiques quant à eux sont connus comme étant réactifs avec le permanganate. Cependant, le permanganate ne permet pas d'oxyder le benzène (Waldemer & Tratnyek 2006). En effet, le noyau benzénique du fait de l'absence de groupement fonctionnel, permet une forte délocalisation des électrons π au sein du cycle. Ce fort degré de délocalisation des électrons π ne permet pas au permanganate d'arracher

un électron par la voie d'oxydo-réduction classique. Quand un groupement fonctionnel de type aliphatique est substitué sur le cycle benzénique (Toluène, Ethylbenzène, Xylène), le permanganate peut oxyder ces polluants en arrachant un hydrogène placé sur le cycle benzénique et le groupement fonctionnel (Forsey 2004; Waldemer & Tratnyek 2006).

II.1.4.1.b. Cinétique réactionnelle

En présence de permanganate en excès par rapport aux polluants ciblés, la cinétique d'oxydation des polluants suit un pseudo premier ordre. En effet Waldemer et Tratnyek (2006) ont démontré cette cinétique sur de nombreux polluants (MTBE, Toluène, PCE, TCE).

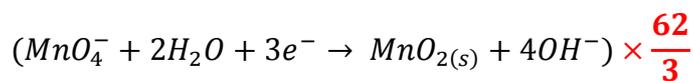
II.1.4.1.c. Stœchiométrie des réactions

La quantité d'oxydant nécessaire pour oxyder une zone contaminée est une information indispensable afin de garantir un coût de traitement optimal. Sachant que cet oxydant ne fait intervenir que la réaction d'oxydo-réduction par transfert d'électrons, la stœchiométrie réactionnelle est alors simple à calculer. En effet, elle correspond au rapport entre le nombre d'électrons nécessaires à son oxydation complète et le nombre d'électron que peut accepter l'oxydant (Lemaire et al. 2013; de Souza e Silva *et al.*, 2009).

L'équation majoritairement rencontrée permet le transfert de trois électrons. Le nombre d'électrons nécessaires pour oxyder complètement le polluant, va dépendre quant à lui, de la composition élémentaire du polluant.

Dans le cas d'un alcane linéaire tel que le décane, les demi équations d'oxydo-réduction s'écrivent de la sorte (Eq.1. 8) :

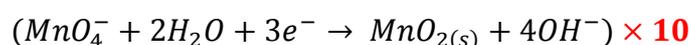
Eq.1. 8.



Ainsi, le rapport stœchiométrique entre le permanganate et le décane doit théoriquement être égal à 62/3 pour une oxydation complète.

Dans le cas d'un hydrocarbure tel que le benzène, les demi-équations d'oxydo-réduction s'écrivent de la sorte (Eq.1. 9) :

Eq.1. 9.



Ainsi, le rapport stœchiométrique entre le permanganate et le benzène doit être égal à 10 pour une oxydation complète.

Le Tableau 11 présente les ratios stœchiométriques de polluants oxydables par le permanganate de potassium, étudiés en ISCO.

Tableau 11. Stœchiométrie du permanganate vis à vis de polluants rencontrés en ISCO afin d'obtenir une oxydation complète de ces polluants

Polluants	Masse molaire	Ratio Stœchiométrique $\text{MnO}_4^-/\text{polluant}$	Demande en oxydant (g KMnO_4/g de polluant)
PCE	165,6	1,3	1,27
TCE	131,2	2	2,41
Benzène	78,1	10	20,23
Toluène	92,1	12	20,59
Ethylbenzène	106,2	13,33	19,84
Xylène	106,2	13,33	19,84
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	142,3	20,67	22,95
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	282,6	40,67	22,74

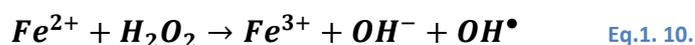
II.1.4.1.d. Persistance

Des études ont montrées que cet oxydant n'est pas le plus efficace cependant il reste l'un des plus rémanent dans le sol (ITRC 2005, Siegrist *et al.*, 2011; Lemaire *et al.* 2013)

II.1.4.2. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant très fort, très souvent utilisé dans le domaine du traitement des eaux. Cet oxydant peut être catalysé afin de générer des espèces radicalaires très réactives capables de transformer et de décomposer des composés organiques. Le peroxyde peut être catalysé par le fer(II) c'est ce qu'on appelle le réactif de Fenton. Le sol peut être naturellement riche en fer(II) par la présence d'oxyde de minéraux et ainsi catalyser le peroxyde d'hydrogène directement dans le sol (Watts *et al.*, 1990).

Le réactif de Fenton fut découvert en 1894. Une faible quantité de fer(II) mélangée avec une solution diluée de peroxyde d'hydrogène permet d'initier une suite de réaction d'oxydoréduction permettant la production de radicaux OH^\bullet suivant l'équation (Eq.1. 10).



Le réactif de Fenton fut employé pour la première fois dans le domaine du traitement des eaux (Schumb *et al.*, 1955).

II.1.4.2.a. Propriétés

Le peroxyde utilisé à de fortes concentrations conduit à des réactions exothermiques pouvant entraîner une forte augmentation de la température ainsi qu'un dégagement de dioxyde de carbone dans les sols. En général, le peroxyde d'hydrogène est utilisé dilué à des concentrations inférieures à 10% afin d'éviter ces phénomènes (Simonnot & Croze 2012). Le Tableau 12 présente les propriétés physico-chimiques du peroxyde et de son catalyseur : le fer(II).

Tableau 12. Propriétés physico-chimiques des produits constituant le réactif de Fenton

Produit	Formule	Masse molaire (g/mol)	Densité	Etat physique	Solubilité (g/L)
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	34	1,11 (solution à 30%)	Liquide	infinie
Sulfate de fer heptahydraté	FeSO ₄ ·7H ₂ O	278	1,895	Solide	295

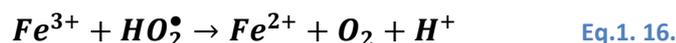
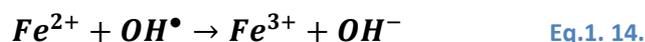
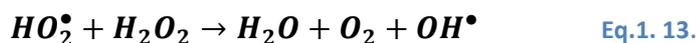
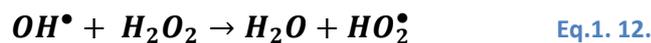
II.1.4.2.b. Mécanisme réactionnel

Le réactif de Fenton peut oxyder les polluants selon deux processus. Le premier étant le processus d'oxydation classique du peroxyde d'hydrogène par transfert d'électrons. Le second fait quant à lui intervenir les radicaux produits lors de la réaction du peroxyde d'hydrogène avec le Fer(II).

Au vu du fort potentiel d'oxydo-réduction du peroxyde d'hydrogène (E°=1,78 V) (Iide 2006), le processus d'oxydation par transfert d'électrons est favorable pour oxyder des polluants organiques. Cependant, la cinétique de ces réactions étant lente, ce processus semble donc être mineur par rapport au processus faisant intervenir les radicaux (Watts & Teel 2005).

L'oxydation par voie radicalaire a été mise en évidence dans de nombreuses études (Chen *et al.*, 2001; Duesterberg *et al.*, 2005; Kwan & Voelker 2003; Lin & Gurol 1998; Venny *et al.*, 2012; Watts & Teel 2005). Plusieurs radicaux peuvent être produits lors de l'activation du peroxyde d'hydrogène par le fer(II) (Eq.1. 11 à Eq.1. 16).





La production de ces radicaux va être fortement dépendante du pH de la solution (Tableau 13).

Tableau 13. Radicaux produits lors de l'activation du peroxyde d'hydrogène par le fer(II)

Espèces	Formule	Potentiel standard d'oxydo-réduction (V)	pH favorable à la formation des radicaux	Rôle	Références
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	1,78	pH < 11,6	Oxydant puissant, cinétique de réaction plus lente que les réactions radicalaires	(Lide 2006)
Radical Hydroxyle	OH [•]	2,59	pH < 11,9	Oxydant très puissant	(Bossmann <i>et al.</i> , 1998)
Anion superoxyde	O ₂ ^{•-}	-0,33	pH > 4,8	Réducteur faible	(Afanas'ev 1991)
Radical Perhydroxyle	HO ₂ [•]	1,495	pH < 4,8	Oxydant puissant	(Lide 2006)

A pH acide, la production des radicaux est plus importante, permettant ainsi une dégradation optimale des polluants organiques.

II.1.4.2.c. Fenton-like

Le peroxyde d'hydrogène peut également être directement activé dans le sol. Ce phénomène appelé Fenton-like est dû à la présence de minéraux à la surface du sol, qui au contact du peroxyde, vont être en mesure de générer les radicaux favorables à l'oxydation des polluants organiques. Un grand nombre de minéraux spécifiques ont été étudiés afin de déterminer leur influence sur la production de radicaux hydroxydes (Furman *et al.*, 2009; Kwan & Voelker 2003; Teel *et al.*, 2007; Usman *et al.*, 2012a).

La formation d'oxygène lors de la décomposition du peroxyde d'hydrogène permet de stimuler l'activité biologique des sols (A. Goi *et al.*, 2006; Palmroth *et al.*, 2006).

II.1.4.2.d. Persistence

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant possédant un temps de demi-vie relativement court allant de quelques heures à quelques jours. Cependant, cet oxydant est très puissant. Son transport est donc limité dans le temps et dans l'espace. Cet oxydant nécessite donc de nombreux points d'injection au niveau de la zone de sol polluée afin de garantir une élimination optimale des polluants organiques.

II.1.4.3. Le persulfate

L'intérêt pour le persulfate dans le domaine du traitement des sols a débuté dans les années 2000. Le persulfate est un oxydant puissant qui possède un potentiel standard d'oxydo-réduction égal à 2,01V. Il peut également être activé par l'ajout de fer(II), de peroxyde d'hydrogène, par l'augmentation de la température mais aussi par l'augmentation du pH. Cette activation permet la formation de radicaux sulfates (Block *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2002b). Le persulfate est présent sous forme de sel, le persulfate de sodium (Tableau 14).

Tableau 14. Propriétés physico-chimiques du persulfate de sodium

Produit	Formule	Masse molaire (g/mol)	Densité (pour une solution massique à 30%)	Solubilité à 20°C (g/L)
Persulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₈	238,1	1,237	550

II.1.4.3.a. Mécanisme réactionnel

Le persulfate peut agir selon deux processus. Si cet oxydant n'est pas catalysé, l'oxydation des composés organiques aura lieu suivant la voie classique d'oxydo-réduction c'est-à-dire par transfert d'électrons (Eq.1. 17).



Cette réaction est connue pour avoir une cinétique lente (Huang *et al.*, 2002a). Malgré cette cinétique lente, le persulfate permet une forte dégradation des polluants organique tel que le MTBE (Tsitonaki *et al.*, 2006).

En présence d'un activateur, le persulfate va être décomposé en radical sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). Ce radical est un oxydant très puissant possédant un potentiel d'oxydo-réduction égal à 2,6 V permettant une dégradation rapide des polluants organiques (Block *et al.*, 2004). La cinétique de réaction des radicaux sulfates est moins rapide que celle des radicaux hydroxyles (Tsitonaki *et al.*, 2010).

L'utilisation de métaux est le mode d'activation du persulfate le plus couramment utilisé. Cette activation a lieu à pH et température ambiante. Cette méthode est donc moins coûteuse et plus facile à mettre en place sur site. Le persulfate peut être activé par les sels de fer II et III, les sels d'argent mais également par les sels de cuivre (Anipsitakis & Dionysiou 2004; Block *et al.*, 2004). Comme pour le peroxyde d'hydrogène, le persulfate peut être activé directement dans le sol par les oxydes de minéraux naturellement présents dans le sol (Ahmad *et al.*, 2010; Do *et al.*, 2010; Jo *et al.*, 2014; Teel *et al.*, 2011; Usman *et al.*, 2012a). L'activation du persulfate par le Fe(II) a été étudiée en détail (Block *et al.*, 2004; Liang & Lee 2008; Liang *et al.*, 2004; Yen *et al.*, 2011). Le mécanisme d'activation implique un transfert d'électrons (Eq.1. 18). L'activation par le peroxyde d'hydrogène et à pH alcalin permet quant à elle la production de radicaux hydroxyle (Tableau 15).

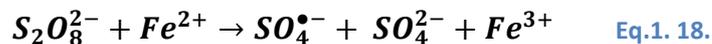


Tableau 15. Rôle du pH et avantages des différentes méthodes d'activation du persulfate

Méthode d'activation du persulfate	Rôle du pH sur le mécanisme d'action du persulfate	Avantages
Persulfate activé par le fer	<ul style="list-style-type: none"> ✓ A pH neutre/alcalin le fer peut précipiter et empêcher l'activation du persulfate ✓ Le pH acide permet une dissolution du fer(II) et donc une activation optimale du persulfate 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Méthode d'activation la plus répandue ✓ Le fer(II) permet la production de radicaux facilitant la dégradation des polluants
Activation par augmentation de la température	Le rôle du pH n'est pas déterminé	<ul style="list-style-type: none"> ✓ L'augmentation de la température permet d'augmenter la cinétique du persulfate ✓ Condition d'oxydation agressive ✓ Permet en plus de l'oxydation, la volatilisation des polluants
Activation du persulfate à pH alcalin	<ul style="list-style-type: none"> ✓ pH > 11 favorise la formation de radicaux hydroxyles ✓ La diminution du pH lors des réactions d'oxydation peut entraîner l'arrêt de la formation de radicaux 	Production de radicaux hydroxyles très réactifs
Activation du persulfate par le peroxyde d'hydrogène	Dégradation rapide du peroxyde d'hydrogène à pH neutre <i>et</i> alcalin	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Réaction d'oxydation puissante ✓ Production de radicaux hydroxyles très puissants

II.1.4.3.b. Cinétique réactionnelle et persistance

En raison du potentiel d'oxydo-réduction élevé ainsi qu'à l'activation du persulfate entraînant la formation de radicaux, l'oxydation des polluants organiques est thermodynamiquement favorable. De nombreuses études apparentent la cinétique du persulfate non activé à celle du permanganate (Dahmani *et al.*, 2006; Haselow *et al.*, 2003; Hoag *et al.*, 2000). Cependant, par rapport au permanganate, la présence d'oxydes de minéraux dans le sol a tendance à consommer plus rapidement le persulfate non activé (Sra *et al.*, 2010). De plus, l'activation du persulfate a pour but la formation des radicaux sulfates qui eux sont peu rémanents dans le sol.

II.1.4.4. L'ozone

L'oxydation chimique *in-situ* par l'ozone se fait par l'injection sous forme gazeuse. L'ozone est une molécule composée de trois atomes d'oxygène.

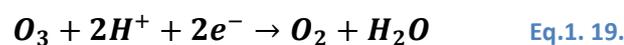
C'est un oxydant très puissant existant sous forme gazeuse à pression atmosphérique. Comme le peroxyde d'hydrogène et le persulfate, l'ozone peut oxyder les polluants organiques via deux voies. La première voie est l'oxydation classique par transfert d'électrons. La seconde voie se fait par la production d'éléments radicalaires. L'oxydation classique par transfert d'électrons ainsi que l'oxydation par voie radicalaire de l'ozone se réalisent en phase gazeuse mais également en phase aqueuse (Tableau 16) (Choi *et al.*, 2002; Reisen & Arey 2002). L'ozone peut être injecté en zone non saturée permettant ainsi l'oxydation des polluants non atteignables lors de l'injection de solution oxydante. Il peut également être injecté en zone saturée. L'efficacité du traitement va dépendre du contact entre l'oxydant et le polluant. De plus, l'injection de gaz va entraîner la volatilisation des polluants possédant des pressions de vapeur élevées. L'ozone est un composé peu stable possédant un temps de demi-vie allant de quelques heures à quelques jours (Hauglustaine *et al.*, 2004). La solubilité de l'ozone dans l'eau dépend de sa température et de sa pression partielle. La solubilité de l'ozone sera d'autant plus forte que la température du milieu sera basse. A pression et température normale (1 atm, et 0°C), la solubilité de l'ozone est d'environ 109 mg/L. La solubilité de l'ozone dans l'eau est nulle dès que la température dépasse 43°C (ADEME 2013).

Tableau 16. Propriétés physico-chimiques de l'ozone

Propriétés de l'ozone		Valeur
Masse molaire (g/mol)		48
Etat physique		Gaz incolore
Potentiel d'oxydo-réduction (V)		2,1
Densité		2,1
Température	Constante de Henry (atm/m ³ .mol ¹)	Valeur de solubilité limite dans l'eau dans les conditions standards de température et de pression (mg/L)
	0°C	35
	10°C	57,4
	20°C	93,4

II.1.4.4.a. Mécanisme réactionnel

L'ozone va être en mesure d'oxyder les polluants organiques par transfert d'électrons (Eq.1. 19) grâce à son fort potentiel d'oxydo-réduction égal à 2,1.



Cette réaction d'oxydation par voie radicalaire a lieu en phase aqueuse mais également en phase gazeuse. Un mécanisme d'oxydation classique de

l'oxydant consiste à une cyclo-addition de l'ozone sur les double liaisons carbone-carbone. L'ozone peut également oxyder les cycles aromatiques par une attaque électrophile (Langlais *et al.*, 1991).

L'ozone en milieu aqueux, va se décomposer en radical hydroxyde qui est un puissant oxydant (Eq.1. 20).



Dans des conditions de pH alcalin, la décomposition de l'ozone va générer des espèces radicalaires oxygénées (Eq.1. 21.) (Siegrist *et al.*, 2011).



Le pH a donc un rôle primordial pour connaître les espèces mis en jeu lors du traitement. A pH acide, l'ozone agira principalement selon la voie classique d'oxydo-réduction par transfert d'électrons. A l'inverse à pH alcalin, l'ozone sera décomposé majoritairement en espèces radicalaires très réactives (Siegrist *et al.*, 2011). Cependant, à pH acide l'ozone est plus stable et ainsi, l'oxydant peut être transporté sur de plus longue distance lors de son injection.

II.1.4.4.b. Cinétique et persistance

L'oxydation par voie classique de l'ozone sur les polluants organiques présents en phase aqueuse et en phase gazeuse est connue pour suivre une cinétique d'ordre 2.

L'oxydation des polluants organiques par voie radicalaire et plus particulièrement par les radicaux hydroxyles suit une cinétique très rapide.

L'ozone est un oxydant très peu rémanent. De plus, lorsqu'il se décompose en radicaux, ces espèces possèdent des temps de demi-très courts. Il est donc nécessaire de prévoir un système d'injection optimal car l'ozone ne transite pas sur une longue distance. Le stockage d'ozone n'est pas possible ; il est donc nécessaire de le produire sur place (Touzé, Ignatiadis, Saada, *et al.*, 2005).

II.2. Lavage par les tensio-actifs

Le lavage du sol par un tensio-actif est une méthode permettant la récupération des polluants. Elle consiste à injecter une solution de tensio-actif qui va permettre d'augmenter le potentiel de solubilisation des polluants et ainsi augmenter leur dissolution en phase aqueuse.

II.2.1. Les tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules qui comportent deux parties de polarités différentes :

- ✓ Une queue lipophile (apolaire) présentant une affinité pour l'huile. Elle est constituée le plus souvent par des chaînes hydrocarbonées longues (C14 – C18), linéaires, ramifiées et parfois associées à des anneaux aromatiques.
- ✓ Une tête hydrophile (polaire) pouvant être constituée par un ou plusieurs groupements polaires ioniques ou non ioniques.

C'est grâce à cette double affinité, en phase aqueuse ainsi qu'en phase organique, que l'on appelle ces molécules amphiphiles. La Figure 10, montre la structure typique d'une molécule de tensio-actif.

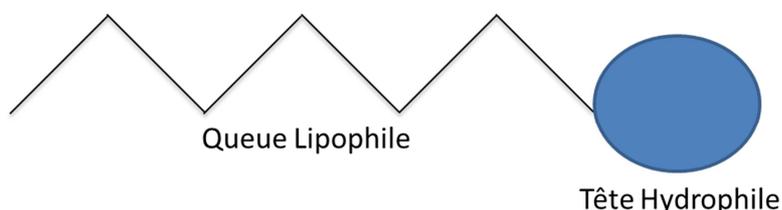


Figure 10. Schéma de la structure d'une molécule tensio-actif

II.2.1.1. Types de tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés en quatre grands groupes, en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés.

II.2.1.1.a. Tensioactifs anioniques

Les tensio-actifs anioniques se dissocient en un anion amphiphile (un carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate) et un cation, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. Les agents appartenant à ce groupe sont les détergents synthétiques comme l'alkyl benzène sulfonate, les savons (sels d'acides gras), les agents moussants

comme le laurylsulfate et les humectants comme les sulfosuccinates. Ces tensio-actifs sont largement répandus dans l'industrie.

II.2.1.1.b. Tensioactifs cationiques

Les tensio-actifs cationiques, à l'inverse des tensio-actifs anioniques, se dissocient en un cation organique amphiphile et un anion de type halogénure. La plupart de ces tensioactifs sont des composés azotés, comme les sels d'amines ou des ammoniums quaternaires.

II.2.1.1.c. Tensioactifs non ioniques

Ils ne se dissocient pas dans des solutions aqueuses, l'hydrophilie est apportée par des groupements fonctionnels polaires (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène. Ces fonctions ont une faible contribution à l'hydrophilie, c'est pour cela que ce type de tensioactifs est souvent polyfonctionnel : polyéthers (tensioactifs polyéthoxylés) ou polyols (tensioactifs dérivés de sucres).

II.2.1.1.d. Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères

Ces tensio-actifs comportent deux groupes ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH isoélectrique (Laughlin 1981). Les plus répandus sont les bêtaïnes et les sulfobêtaïnes.

II.2.1.2. Concentration Micellaire Critique

Comme les molécules des tensioactifs comportent une partie hydrophile et une partie lipophile, elles ont tendance à se placer aux interfaces, de façon à ce que la partie hydrophile s'oriente vers l'eau et la partie lipophile vers la phase huile. Ce phénomène, appelé adsorption, apparaît aux interfaces liquide-liquide, liquide-solide et liquide-gaz, et provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées.

Selon la loi de Gibbs, la tension interfaciale diminue quand la concentration de tensioactif à l'interface augmente, et quand cette interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante (Figure 11). A partir de cette concentration, appelée Concentration Micellaire Critique (CMC), les molécules en excès s'autoassocient en solution sous forme d'agrégats appelés micelles.

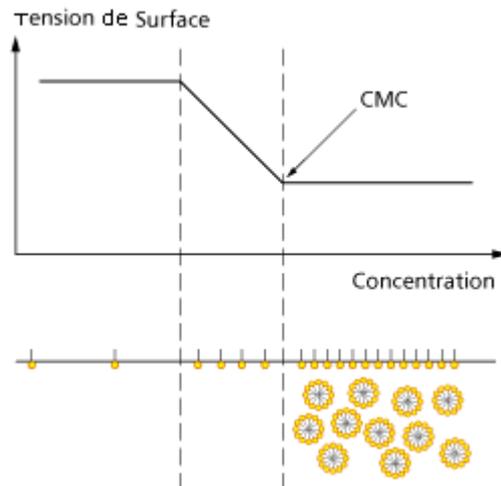


Figure 11. Évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactif

Ces structures peuvent être des micelles directes, si les chaînes hydrophobes constituant le cœur et les têtes polaires sont au contact avec l'eau, ou des micelles inverses, si ce sont les têtes polaires qui occupent le cœur de la micelle et les chaînes l'extérieur. Leur forme (sphérique, cylindrique, bicouche, etc.) dépend de la nature du tensioactif et de sa concentration (Figure 12). Un paramètre important est la température de Krafft (ou température micellaire critique), au-dessous de laquelle les micelles ne se forment pas.

C'est grâce aux micelles que les tensioactifs présentent le phénomène de solubilisation : dans une micelle directe, un composé hydrophobe peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe. Cette capacité de solubilisation dépend de la taille des micelles.

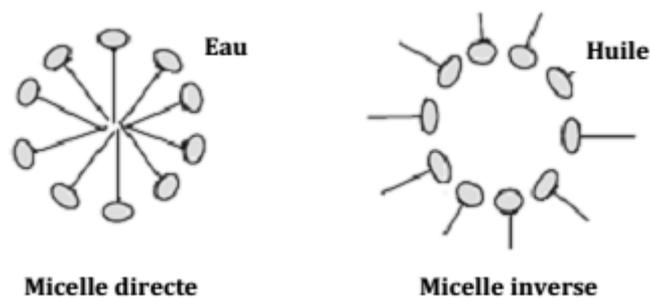


Figure 12. Structures micellaires

II.2.1.3. Balance Hydrophylque et Lipophylique (HBL)

Le HLB permet de préciser la nature plutôt hydrophile ou plutôt lipophile d'un tensioactif. Ce paramètre augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif et varie de 0 à 20 pour les tensioactifs non ioniques (Griffin 1955) (Eq.1. 22).

$$HBL = 20 \frac{M_h}{M} \quad \text{Eq.1. 22.}$$

où M est la masse moléculaire de la molécule et M_h est la masse moléculaire de la partie hydrophile. Un HLB faible (< 9) indique un caractère lipophile (soluble dans l'huile) et un HLB fort (> 11) détermine un caractère hydrophile. En général, les émulsifiants eau/huile ont des HLB compris entre 3 et 8 et les émulsifiants huile/eau entre 8 et 18. La valeur du HLB est souvent précisée par les fournisseurs. Il existe d'autres formules pour des tensioactifs non ioniques. Par exemple, pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés, le HLB est donné par (Eq.1. 23).

$$HBL = \frac{E+P}{5} \quad \text{Eq.1. 23.}$$

où E est le pourcentage en masse des motifs éthoxy et P est le pourcentage en masse de polyol. Pour les esters d'acides gras, le HLB est donné par l'expression (Eq.1. 24) :

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad \text{Eq.1. 24.}$$

où S est l'indice de saponification de l'ester et A est l'indice d'acide de l'acide gras. Le HLB est un indicateur des caractéristiques du tensioactif (Tableau 17), mais pas de son efficacité. Une autre limitation de ce paramètre est qu'il varie avec la température, tout comme la solubilité. Par exemple un tensioactif peut stabiliser des émulsions O/W à basse température mais des émulsions W/O à de plus hautes températures. La température de transition où les natures hydrophile et lipophile du tensioactif sont les mêmes est appelée PIT (« Phase Inversion Temperature ») ou HLB température.

Tableau 17. Propriétés des tensio-actifs en fonction de leurs HLB respectifs

HLB	Propriétés
1,5-3	Anti-moussant
3-6	Emulsifiant dans l'huile
7-9	Moussant
8-13	Emulsifiant huile dans l'eau
13-15	Détergent
15-20	Solubilisant

II.2.1.4. Tensioactifs et dépollution des sols

Les tensio-actifs sont utilisés dans de nombreux domaines dont la dépollution. Ils agissent selon deux mécanismes : la solubilisation et la mobilisation des polluants afin de permettre leur extraction des sols pollués (McCray *et al.*, 2001a; McCray *et al.*, 2011; Del Campo Estrada, Bertin, et Atteia 2015)

II.2.1.4.a. Solubilisation

Ce mécanisme a pour but d'augmenter la solubilité des NAPL dans l'eau en présence du tensio-actif. A de faibles concentrations de tensioactif (inférieures à la CMC) le contaminant est présent à sa valeur limite de solubilité dans l'eau. Pour des valeurs de concentrations supérieures à la CMC, le piégeage de l'huile se fait par la formation d'une microémulsion du polluant dans la phase aqueuse (Aggelopoulos *et al.*, 2009; Tsakiroglou *et al.*, 2013).

La capacité d'un tensio-actif à solubiliser les NAPL est représentée par le RMS (Rapport molaire de Solubilisation). Il représente le rapport entre le nombre de moles de NAPL solubilisé dans la pseudo-phase hydrophobe et le nombre de moles de tensio-actif constituant la phase micellaire (Edwards *et al.*, 1994; Pennell *et al.*, 1993). Le RMS peut être décrit par l'Eq.1. 25 :

$$RMS = \frac{S_{NAPL\ micelles} - S_{NAPL \leq CMC}}{C_{Tensio-actif} - C_{CMC}} \quad \text{Eq.1. 25.}$$

Où $S_{NAPL\ micelles}$ correspond à la solubilité des NAPL (mol/L) pour une concentration en tensio-actif ($C_{Tensio-actif}$) supérieure à la concentration micellaire critique et $S_{NAPL \leq CMC}$, correspond à la solubilité des NAPL (mol/L) pour une concentration égale à la CMC.

Une approche complémentaire pour quantifier l'efficacité de solubilisation du tensio-actif consiste à caractériser le partage d'un composé organique entre les micelles et la phase aqueuse avec un coefficient de partage micelle/eau. K_m est défini comme le rapport entre la fraction molaire du NAPL dans la pseudo-phase micellaire nommée X_m et la fraction molaire du NAPL dans la phase aqueuse nommée X_a . La valeur K_m dépend de la structure chimique du tensio-actif, du type de polluant solubilisé ainsi que de la température (Edwards *et al.*, 1994). Le rapport K_m peut se calculer de la façon suivante (Eq.1. 26) :

$$K_m = \frac{X_m}{X_a} \quad \text{Eq.1. 26.}$$

Avec

$$X_m = \frac{S_{NAPL\ micelles} - S_{NAPL \leq CMC}}{(C_{Tensio-actif} - C_{CMC}) + (S_{NAPL\ micelles} - S_{NAPL \leq CMC})} \quad \text{Eq.1. 27.}$$

Ce qui, exprimé en fonction de la RMS (Eq.1. 25) donne (Eq.1. 28):

$$X_m = \frac{RMS}{1+RMS} \quad \text{Eq.1. 28.}$$

II.2.1.4.b. Mobilisation

Ce mécanisme fait référence au déplacement des NAPLs piégée sous forme de lentilles quand la concentration en tensioactif se situe au-dessous de la CMC. Ce déplacement est dû une diminution de la tension interfaciale huile-eau, engendrant l'élimination des forces capillaires qui piègent l'huile au sein du milieu poreux. Ce phénomène permet ainsi de déplacer les NAPLs afin de les récupérer en aval (Tsakiroglou *et al.*, 2013), il peut cependant aussi conduire à une augmentation du risque si le déplacement se fait vers une zone dépourvue de forages de pompage.

II.2.1.4.c. Injection de tensio-actif dans les sols

De nombreuses études ont été menées sur la récupération de polluants par l'injection directe de solution de tensio-actif dans les sols. Une étude a permis l'extraction de deux tiers de DNAPL avec l'injection *in-situ* d'une solution de tensio-actif (Childs *et al.*, 2006). Une autre étude a été menée sur l'extraction d'hydrocarbures, elle a permis l'extraction de 88% d'hydrocarbures après l'injection d'un tensio-actif non ionique (Lee *et al.*, 2005).

L'hétérogénéité du sol va avoir une importance considérable quant à l'efficacité de cette technique de dépollution. En effet, l'écoulement de la solution de tensio-actif sera optimal dans des sols possédant une forte perméabilité.

II.3. Traitement par injection d'air *in-situ*

Ce traitement, aussi appelé sparging, consiste à injecter de l'air dans la zone saturée ou dans la frange capillaire du sol à traiter (Figure 13).

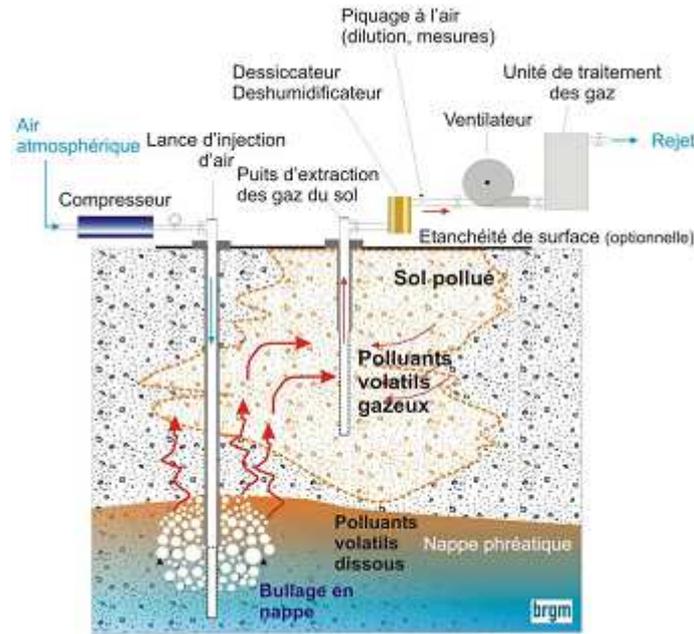


Figure 13. Traitement par injection d'air dans la zone saturée ou dans la frange capillaire (BRGM)

II.3.1. Principe

L'injection d'air se fait majoritairement dans la zone saturée de l'aire à traiter. Le gaz injecté va se propager verticalement sous formes de bulles d'air (Brown 1997; Sellers & Schreiber 1992) ou sous forme de canaux (Johnson *et al.*, 1993). Ce traitement cible principalement des polluants facilement volatilisables. Des études ont montré son efficacité pour le traitement de solvants chlorés (Adams & Reddy 1999; Adams *et al.*, 2011; Reddy & Tekola 2004; Strong & Bozzini 2006) ainsi que d'hydrocarbures (Adams & Reddy 2003; Johnston *et al.*, 1998a; Johnston *et al.*, 2002; Reddy & Adams 1998). Une fois les polluants volatilisés, puis déplacés à travers la zone non saturée, une unité de traitement doit être placée afin de traiter ces polluants. L'injection d'air permet également d'activer la communauté bactérienne naturellement présente dans le sol.

II.3.2. Mécanismes du traitement par injection d'air

Les mécanismes responsables de l'élimination des polluants organiques sont le transfert de masse de ces polluants, leur transformation ainsi que leur transport (Robin Semer & Reddy 1998).

II.3.2.1. Transfert de masse des polluants organiques

Le transfert de masse des polluants organiques se fait selon trois mécanismes prépondérants : la volatilisation, la dissolution et l'adsorption ou désorption de ces polluants.

II.3.2.2. Volatilisation

La volatilité d'un composé est déterminée par la capacité d'un polluant à être transféré en phase gazeuse. Ce mécanisme est le mécanisme prépondérant le transfert de polluant lors du traitement par injection d'air. La volatilité d'un composé dépend de la pression de vapeur et de la constante de Henry du polluant. Un polluant est déterminé comme volatilisable par le traitement par injection d'air si sa pression de vapeur est supérieure à $6,7 \cdot 10^{-3}$ atm et si sa constante de Henry est supérieure à 10^{-5} atm.m³/mol (Brown 1997; Hayden *et al.*, 1994; Leonard & Brown 1992).

La loi gouvernant le mécanisme de volatilisation dans le cas d'un mélange de polluants est la loi de Raoult (cf. I.3.2.1).

La distribution des polluants entre la phase liquide et la phase gazeuse est déterminée par la loi de Henry (Eq.1. 29) :

$$P_g = H_c C_l \quad \text{Eq.1. 29}$$

Où P_g correspond à la pression partielle du gaz (atm), H_c correspond à la constante de Henry du polluant (L.atm/mol) et C_l correspond à la concentration en polluant dans la phase liquide (mol/L).

Plus la constante de Henry et la

II.3.2.2.a. Dissolution

La dissolution des polluants dans les

II.3.2.2.b. Adsorption

Le mécanisme d'adsorption est un

II.3.2.3. Biodégradation des polluants

Le mécanisme de biodégradation des

II.4. Traitement thermique

Le traitement thermique *in-situ* consiste à chauffer le sol à une température plus ou moins élevée afin de permettre la volatilisation des polluants organiques (Figure 14). Cette méthode peut être appliquée à différentes températures. Dans notre cas d'étude, nous avons choisi de nous intéresser à cette méthode appliquée à des températures inférieures à 100°C. Ce type de traitement cible les polluants volatils. Peu d'études ont été effectuées à ces températures (Johnson *et al.*, 2011).

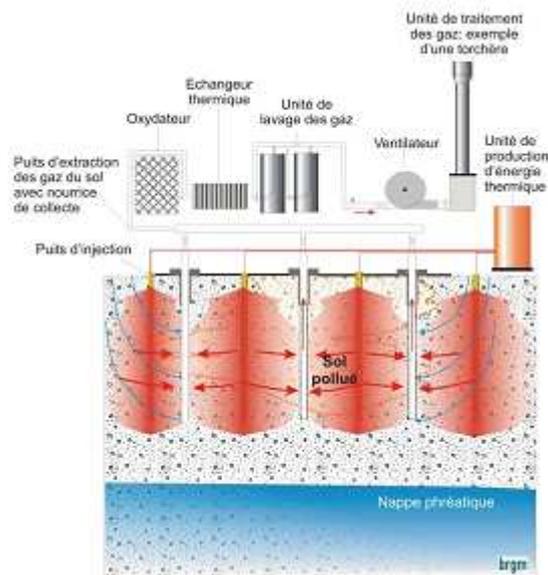


Figure 14. Mise en place d'un traitement thermique *in-situ* sur un sol pollué (BRGM)

II.4.1. Mécanisme du traitement thermique

II.4.1.1. Diffusivité

La diffusivité correspond à la capacité à transmettre un gradient de température d'un point à un autre du matériau. Il correspond au rapport $\lambda/\rho \times C$ (Eq.1. 30).

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \times C} \quad \text{Eq.1. 30}$$

Avec α diffusivité thermique ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 λ conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 ρ masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
 C capacité thermique massique ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

II.4.1.2. Conductivité thermique

Cette propriété est liée à la structure et à l'organisation du matériau. Elle correspond au transfert thermique moléculaire par l'échange d'énergie cinétique sous l'effet d'un gradient thermique dans un solide comme dans un liquide.

II.4.1.3. Convection

Ce phénomène correspond au transfert résultant d'un mouvement d'énergie du matériau le supportant. Elle est souvent caractéristique de l'échange d'énergie entre un solide et un fluide. Dans le sol, ce phénomène est donc lié à l'écoulement d'un fluide.

II.4.1.4. Advection

L'advection correspond au transport de chaleur, produit par un gradient d'écoulement d'un fluide. Ce phénomène est réalisable uniquement en présence de fluide.

II.4.2. *Mise en place du traitement thermique sur site*

Le traitement thermique à la réputation d'être un traitement très coûteux. Cependant ce type de traitement a su montrer son efficacité sur les polluants volatils et semi-volatils. Plusieurs types de chauffage du sol peuvent être mis en place.

II.4.2.1. Chauffage conductif

Ce type de traitement est appliqué selon la propriété de conduction du sous-sol. La technologie appelée TCH (Thermal Conductive Heating) a été étudiée dans de nombreux projets réalisés aux Etats-Unis (Stegemeier & Harold 2001; Vinegar et al. 1993; LaChance et al. 2004). Cette méthode a été brevetée, en 1993, par la société Shell sous le nom de ISTD (*In-Situ Thermal Desorption*). Cette technique est mise en œuvre, à partir de réchauffeurs tubulaires horizontaux ou verticaux, placés dans le sous-sol. Les polluants sont ainsi volatilisés, récupérés puis traités à la surface. Une large gamme de polluants peut être traitée à partir de cette technique telle que les hydrocarbures, les HAPs ou encore les solvants chlorés. Cette méthode permet d'atteindre des températures allant jusqu'à 600°C. Ainsi, les polluants les plus légers sont facilement volatilisés et les fractions les plus lourdes peuvent être pyrolysées. Les propriétés physiques intervenant lors de cette technique sont évidemment la conduction, par rayonnement, mais également par convection due à la vaporisation de l'eau et le transport de la vapeur. Ce procédé peut être appliqué en zone insaturée comme en zone saturée, à différentes profondeurs ainsi que dans différents types de sols.

II.4.2.2. Chauffage résistif

Le procédé ERT (Electrical resistivity Heating) a été développé par Pacific Northwest Laboratory (Heath et al. 1992). Cette technique consiste à faire circuler un courant électrique dans un sol entre deux électrodes. La circulation du courant, imposée par la différence de potentiel entre les deux électrodes, rencontre la résistivité du terrain qui, par effet de Joule, s'échauffe. Le courant électrique tend à circuler préférentiellement dans les horizons et les milieux les plus conducteurs tels que les milieux fortement minéralisés. De nombreuses études ont montré l'efficacité de cette technique (Buettner & Daily 1995; Beyke & Fleming 2005; Heron et

al. 2005; Stegemeier & Vinegar 1997). Cette technique peut être couplée avec l'injection d'air permettant un traitement des hydrocarbures (Kuhn et al. 2009).

II.4.2.3. Récupération par injection de vapeur

Cette technique est appelée SEE (Steam Enhanced Extraction) et a été mise au point par l'industrie pétrolière afin d'optimiser la récupération de pétrole. Cette technique consiste à injecter de la vapeur d'eau dans la zone à traiter permettant ainsi de modifier les propriétés physico-chimiques des polluants et du milieu poreux à traiter (Udell & McCarter 1997; Udell & Stewart 1989; Basel & Udell 1989; Heron et al. 2005).

II.4.3. *Traitement thermique appliqué à basse température*

L'augmentation de la température au sein du milieu poreux entraîne la formation de bulles de gaz dès que la somme des pressions de vapeur de l'ensemble des composés, présents dans le sol, excède la pression à l'intérieur du sol. Le maintien de dégagement gazeux peut être induit à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'eau en présence de composés très volatils. Ce phénomène est appelé ébullition hétéroaéotropique.

La zone saturée contient des gaz atmosphériques tel que le diazote, le dioxygène et le dioxyde de carbone. La solubilité de ces gaz diminue avec l'augmentation de la température au sein du milieu aqueux entraînant ainsi leur volatilisation et donc la formation de bulles (Johnson *et al.*, 2011).

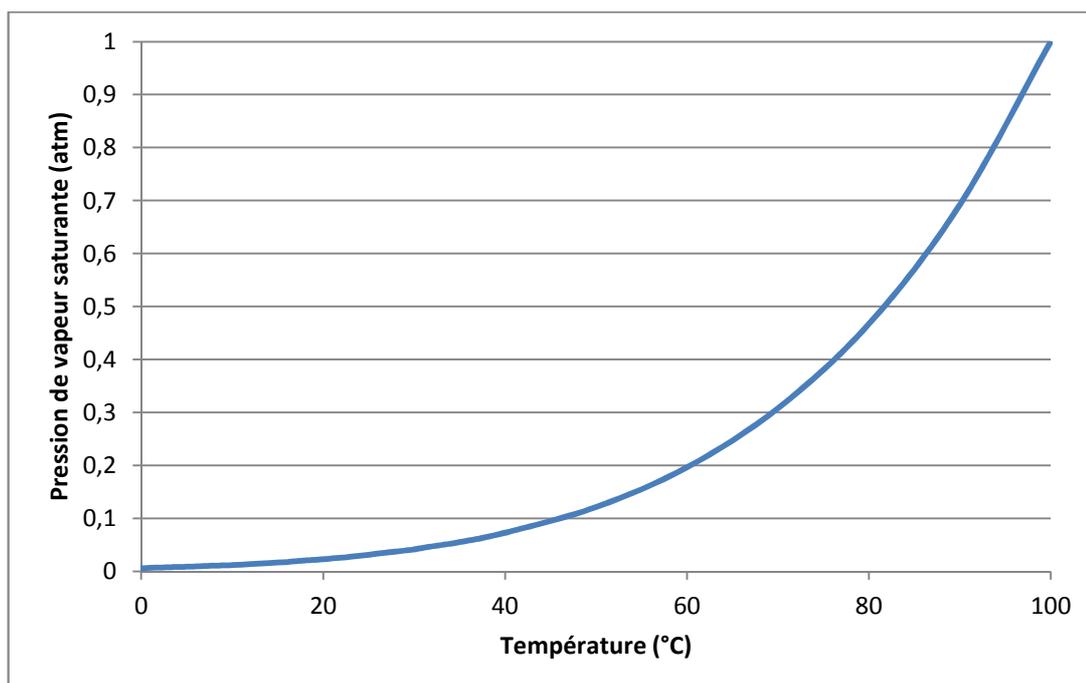


Figure 15. Pression de vapeur de l'eau en fonction de l'augmentation de la température du milieu

La pression de vapeur d'un mélange de polluant peut être calculée à partir de la loi de Raoult. Ainsi la pression de vapeur totale au sein du milieu lors du traitement thermique peut être calculée selon l'Eq.1. 31 :

$$P_{vp\ totale} = P_{vp\ eau} + \sum P_{vp\ i} X_i \quad \text{Eq.1. 31.}$$

Où $P_{vp\ totale}$ correspond à la pression de vapeur totale (atm) dans le milieu, $P_{vp\ eau}$ correspond à la pression de vapeur de l'eau (atm), $P_{vp\ i}$ correspond à la pression de vapeur des polluants (atm) présents dans le milieu et X_i correspond à la fraction molaire du mélange de polluants.

III. Conclusion

L'ensemble des techniques présenté dans cette synthèse bibliographique ont montré tant leurs avantages que leurs limites. En effet, l'oxydation chimique *in-situ* ainsi que le lavage par tensio-actif, présentent de nombreux avantages. Ces techniques restent peu coûteuses et ont montré une grande efficacité sur le traitement des hydrocarbures. Cependant, leurs diffusions et dispersions dans des zones très peu perméables reste limité.

L'injection d'air, a également montré de bon rendement d'élimination sur les hydrocarbures. Elle reste également peu coûteuse. Cependant, son efficacité repose également sur la diffusion de l'air dans le milieu. Ainsi, l'écoulement vertical va dépendre de la perméabilité du milieu poreux. Il est également important de prendre en compte l'accroissement de l'activité biologique du sol lors de ce traitement.

Le traitement thermique quant à lui présente une très bonne efficacité sur les hydrocarbures lors de sa mise en place à des températures supérieures à 100°C. Seul Johnson *et al*, (2011) a montré le potentiel de ce procédé employé a des températures inférieures à 100°C. En comparaison avec les trois autres techniques citées précédemment, l'efficacité de ce procédé ne dépend pas de l'écoulement de fluide. Ainsi, la perméabilité du milieu ne semble pas influencer l'efficacité de ce traitement.

Pour conclure, cette synthèse bibliographique a permise de mettre en évidence l'absence de comparaison des techniques de traitements *in-situ*

tant à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle du terrain. Or, ces informations sont primordiales afin d'assurer une efficacité et un coût de traitement optimal, sur une pollution donnée et un sol donné. Ces travaux de thèse ont donc permis la comparaison de ces techniques à différentes échelles et dans des sols homogènes et hétérogènes afin de garantir le meilleur choix de traitement sur un site donné.

Chapitre 2. Techniques analytiques et méthodes d'extraction

I. Quantification de la matière organique

Pour quantifier la matière organique d'un sol, un COT mètre a été utilisé. Le principe de cet appareil est de chauffer l'échantillon à très haute température (1000°C). Ainsi, l'échantillon subit une combustion totale, les composés organiques sont alors décomposés sous forme de dioxyde de carbone (CO₂). La détection du CO₂ se fait par un détecteur à infrarouge non dispersif (NDIR). Le signal obtenu par le détecteur représente un pic gaussien.

Une masse de 20 g de sol a été prélevé puis 50 mL d'eau déminéralisée a été ajoutée. Le mélange a été agité à 300 rpm pendant 24 h. Ensuite, le mélange a été filtré, puis la solution recueillie a été analysée au COT mètre.

II. Méthodes d'extraction des polluants

II.1. Extraction des polluants en réacteurs fermés

La solution aqueuse ainsi que le milieu poreux ont été récupérés dans des tubes à centrifugation puis ils ont été placés à centrifuger 10 min à 4000 tour/min. La solution aqueuse a été récupérée puis extraite avec un volume de 20 mL de n-hexane. Un volume de 2 mL de la solution d'extraction a été placé dans un flacon de chromatographie puis 2 µL d'étalon interne (n-octane) ont été ajoutés.

Les réacteurs fermés pollués avec le mélange BTX, ont directement été analysés en chromatographie gazeuse en mode headspace.

II.2. Extraction des polluants sur colonnes et sur pilote (mélange décane/menthol, décane/toluène, et BTX)

Une masse connue de sable a été prélevée dans un flacon de 75 mL auquel 20 mL d'hexane a été ajouté. Le flacon a ensuite été placé sous agitation à 300 rpm pendant 24 h. Le mélange a été soumis à décantation pendant 15 min. Un volume de 2 mL de solution de décantation a été prélevé puis a été introduit dans un flacon de chromatographie. Un volume de 2 µL d'étalon interne (n-octane) a été ajouté.

Une masse connue de sable a été prélevée dans un flacon de 75 mL à laquelle, un volume de 20 mL de méthanol a été ajouté, puis le flacon a été

mis sous agitation à 300 rpm pendant 24 h. Le mélange a été soumis à décantation pendant 15 min. Un volume de 2 mL de solution de décantation a été prélevé puis a été introduit dans un flacon de chromatographie. Un volume de 2 μ L d'étalon interne (n-octane) a été ajouté.

II.3. Extraction des polluants en présence de tensio-actif

Une masse de sable homogénéisé, au préalable pesée, a été prélevée en triplicat dans un flacon de 75 mL. Ces derniers ont été ensuite placés sous agitation pendant 24 h puis placés à décanter quelques heures. Un volume de 2 mL d'éthanol a ensuite été ajouté au mélange afin de déstabiliser l'émulsion de tensio-actif. Puis 2 mL de surnageant a été prélevé puis analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Le taux d'extraction de polluant en présence de tensio-actif et après ajout d'éthanol est de 95 %.

III. Analyse des polluants en chromatographie gazeuse

La qualification ainsi que la quantification de l'ensemble des polluants a été réalisée par chromatographie gazeuse (CP 3800, Varian, France). Cet appareil permet la séparation des polluants suivant leur polarité et leur température d'ébullition respectifs. Ce chromatographe est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une colonne capillaire (Rxi-5silMS, 30m, 0,25 mm, 0,25 μ m, Restek, USA).

III.1. Analyse en mode liquide

L'analyse en mode liquide se fait pour les polluants extraits à partir d'un solvant organique. Un volume de 1 μ L des solutions d'extraction a été injecté dans la chromatographie gazeuse. La température du four a été maintenue à 50 °C pendant 30 s puis a augmenté de 25°C/min jusqu'à 290 °C. Finalement, la température du four a été augmenté de 10°C/min jusqu'à 320 °C pendant 16 min (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Les températures de l'injecteur et du détecteur ont été respectivement maintenus à 280 °C et 320 °C.

III.2. Analyse en mode Head-space

L'analyse en mode Head-space consiste à analyser la phase gazeuse d'un échantillon (espace de tête). Pour cela, l'échantillon est chauffé et agité afin de volatiliser les polluants en phase gazeuse.

Dans notre cas, l'échantillon a été agité et chauffé pendant 20 min à 40 °C. Un volume de 500 μ L de gaz a été ensuite prélevé du flacon puis injecté

dans la chromatographie gazeuse. La température du four a été maintenue à 50 °C pendant 2 minutes puis a augmenté de 5°C/min jusqu'à atteindre 100 °C. Ensuite, la température du four a été augmentée de 20°C/min jusqu'à atteindre 250 °C. L'injecteur et le détecteur ont été maintenus à 250 °C (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

IV. Analyse du soufre par ICP

L'ICP ou Inductively Coupled Plasma est un appareil permettant l'analyse élémentaire. Les éléments sont ionisés par le plasma et l'intensité de l'émission de lumière pour la longueur d'onde spécifique de l'élément permet leur quantification. L'élément dosé dans cette étude est le soufre présent dans le persulfate.

Les solutions à analyser ont été filtrées à l'aide d'un filtre possédant un seuil de rétention égal à 20 µm. Afin de prévenir l'adsorption des métaux, les solutions ont été acidifiées par de l'acide nitrique à 14 N (2% v/v).

Chapitre 3. Essais en réacteurs fermés

I. Introduction

Dans le cadre de notre étude, la première étape a consisté à étudier les performances des oxydants lors d'expériences de laboratoire en réacteurs fermés. L'objectif de cette partie est de choisir le ou les oxydants les plus pertinents pour un traitement *in-situ*. Nous présentons les expériences qui ont été effectuées en réacteurs fermés agités avec des suspensions de sable et de sol pollués et les oxydants choisis. Les oxydants sélectionnés sont le permanganate de potassium, le persulfate activé au Fer (II), réactif de Fenton (peroxyde d'hydrogène et Fer(II)) et l'ozone. Ce sont les oxydants les plus couramment utilisés (Siegrist *et al.*, 2011).

Des concentrations d'oxydants en excès par rapport à la stœchiométrie des réactions ont été injectées afin de les comparer sans contrainte liée à la réaction.

Deux types de matrices ont été utilisés. La première est une matrice sableuse pauvre en minéraux et en matières organiques. La seconde est un sol sableux, nommé sol A, qui contient des oxydes de fer, une faible quantité d'argile ainsi que de la matière organique.

II. Matériels et méthode

II.1. Matériels

II.1.1. Matrice solide

Deux types de substrats ont été étudiés. Le premier est un sable fin (MI32, Sibelco), composé de plus de 99,5 % de silice, dont les caractéristiques sont décrites dans le Tableau 18. Le second milieu est un sol prélevé à 60 cm de profondeur nommé sol A. Ce sol contient de la matière organique, des oxydes de fer mais également de l'argile. La matière organique de ce sol a été quantifiée par COT mètre, elle est égale à 8.5 g/kg de sol.

Tableau 18. Propriétés physico-chimiques du sable et du sol A

Physique	Sable	Sol A
Densité (Pycnomètre)	2,65	2,65
pH	7	5,9
Densité apparente (sable sec)	1,5	1,7
Taille des particules	219 μm	
Porosité	0,35	0,37

II.1.2. Produits chimiques

Les polluants utilisés lors de cette première expérience sont du carburant de type Diesel, un mélange benzène, toluène et o-xylène et un mélange décane et menthol. Le Diesel a été prélevé en forage sur un site ferroviaire contaminé. L'analyse par chromatographie gazeuse en mode liquide de ce Diesel a montré la présence de n-alcane (n-C10 à n-C18). Les molécules n-undécane, n-dodécane, n-heptadécane et n-octadécane ont été choisies pour identifier et quantifier ce Diesel. La seconde famille de polluants utilisée est un mélange de benzène (C₆H₆, Baker, France), toluène (C₇H₈, 98%, Fisher, France) et de o-xylène (C₈H₁₀, 98%, Fisher, France) avec un ratio 1:1:1 (v/v). Enfin, le troisième mélange est un mélange de Décane (C₁₀H₂₂, 99%, Fisher, France) et de Menthol (C₁₀H₂₀O, Fisher, 99%, France) avec un ratio 1:1 (v/v).

Quatre oxydants ont été comparés lors de cette première expérience : le permanganate de potassium (KMnO₄, Fisher), le persulfate de sodium (Na₂S₂O₈, Fisher) activé au sulfate de Fer(II) (FeSO₄), le réactif de Fenton (H₂O₂ et FeSO₄) et l'ozone (O₃). Ces quatre oxydants ont été choisis car ce sont les oxydants les plus couramment utilisés en oxydation chimique *in-situ*. Pour le traitement au réactif de Fenton, le pH favorisant l'action de cet oxydant est un pH acide (3) (Watts *et al*). Ainsi, de l'acide citrique (C₆H₈O₇) a été ajouté au réactif de Fenton.

II.1.3. Protocole, extraction et analyse

II.1.3.1. Protocole expérimental

Des flacons opaques d'un volume de 75 mL ont été utilisés durant cette expérience (Figure 16 18 ?).



Figure 16. Flacons utilisés pour l'oxydation en réacteurs fermés

Pour la première série, chaque flacon a été rempli avec 20 g de matrice (sable ou sol A) puis 30 mL d'eau déminéralisée. Un volume de 100 µL de Diesel a été ajouté. Pour chaque traitement, trois flacons identiques ont été réalisés afin de déterminer la répétabilité de l'expérience. Un excès d'oxydant a été ajouté dans chaque flacon. Les réacteurs fermés ont été agités à 300 rpm pendant 24h puis pendant 20 jours (Figure 17). Un blanc a été réalisé pour chaque expérience.

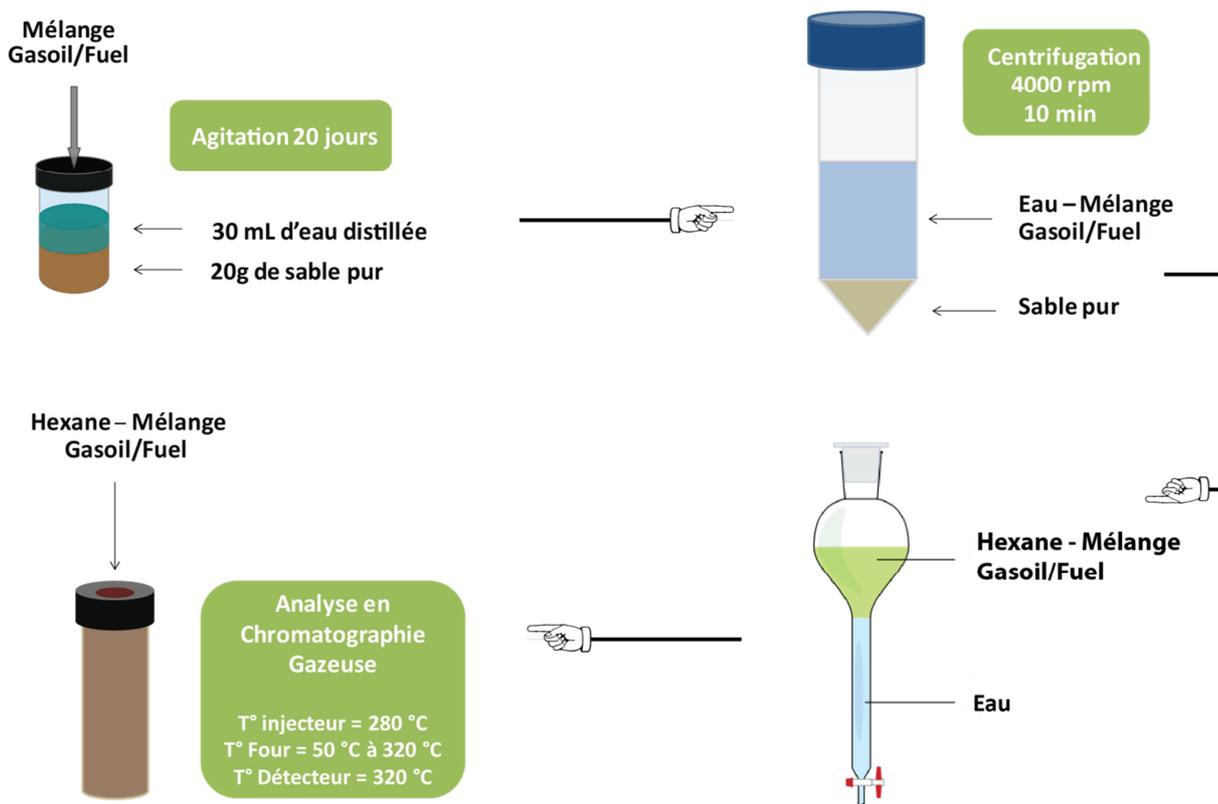


Figure 17. Protocole expérimental de l'oxydation des composés du Diesel en réacteurs fermés

Un second type de réacteurs fermés a été réalisé pour le mélange de BTX. Dans des flacons de 12 mL, 2 g de matrice (sable et sol A) et un volume de 2 mL d'eau déminéralisée ont été introduit. Un volume de 2 µL du mélange de BTX a été ajouté à 0°C afin d'éviter tout phénomène de volatilisation. Après l'addition des oxydants en excès, les réacteurs fermés ont été agités à 300 rpm pendant 24 h et 20 jours (Figure 18). Un blanc a été réalisé pour chaque expérience.

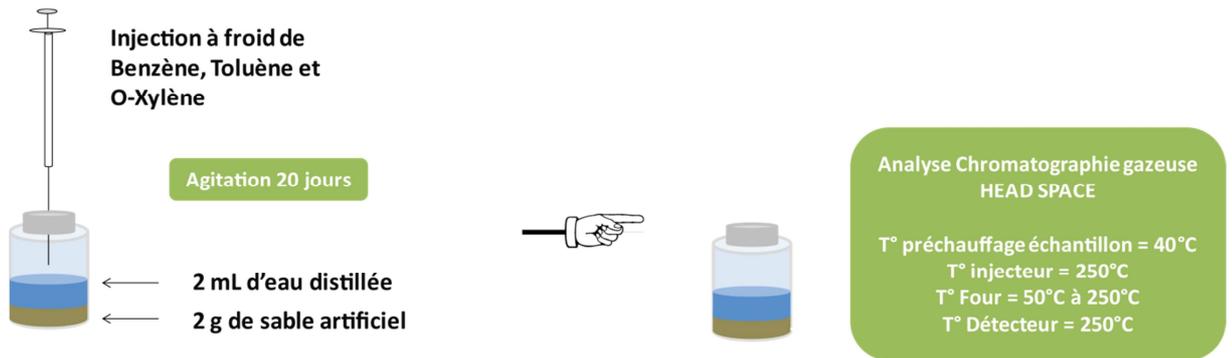


Figure 18. Protocole expérimental de l'oxydation du mélange BTX en réacteurs fermés

Un troisième type de réacteurs fermés a été réalisé sur un mélange décane/menthol oxydé par le persulfate activé au Fer(II). Deux expériences ont été réalisées sur ces réacteurs fermés. La première a consisté à déterminer le ratio polluant/oxydant optimal. Pour cela, chaque flacon a été rempli avec 20 g de matrice (sable ou sol A) puis 30 mL d'eau déminéralisée. Ensuite, différentes concentrations en persulfate activé au fer(II) ont été ajoutées (1 g/L, 5 g/L, 10 g/L, 20 g/L, 50 g/L, 100 g/L). La seconde expérience a été de déterminer la cinétique réactionnelle du persulfate activé au Fer (II) sur le décane et le menthol afin de différencier l'efficacité de cet oxydant sur les hydrocarbures linéaires et sur les hydrocarbures cycliques. Les réacteurs fermés ont été remplis avec 20 g de matrice (sable ou sol A) puis 30 mL d'eau déminéralisée. Le persulfate activé au fer(II) a été introduit en excès. Les réacteurs fermés ont été placés sous agitation à 300 rpm pendant 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 jours.

II.1.3.2. Extraction et analyse

L'extraction des polluants a été effectuée selon la méthode expliquée dans la Partie 2.II.1.

L'analyse du n-décane, n-undécane, n-dodécane, n-hexadécane, n-octadécane, et du menthol a été réalisée en chromatographie gazeuse en mode liquide (Chapitre 2. III.1). L'analyse des BTX se fait directement en chromatographie gazeuse en mode Head-Space (Chapitre 2. III.2).

II.2. Stœchiométrie

II.2.1. Réacteurs fermés avec un milieu poreux sableux calibré

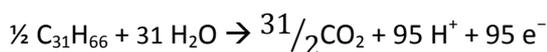
II.2.1.1. Réacteurs fermés au permanganate de potassium

II.2.1.1.a. Stœchiométrie des oxydants sur le Diesel

Le diesel est un mélange de plusieurs composés. Pour faciliter l'équation d'oxydation, la formule du diesel a été simplifiée : $C_{31}H_{66}$.

Le pH du mélange Diesel-sable/eau étant compris entre 3,5 et 12 la réaction d'oxydation du permanganate prédominante est la suivante (Eq.3. 1) (Crimi & Siegrist 2005) :

Eq.3. 1.



D'après le tableau d'avancement (Tableau 19), pour dégrader le Diesel selon la réaction d'oxydation classique du permanganate, une quantité d'oxydant, égale à 1,9 g est nécessaire. Dans notre cas nous avons choisi de travailler en excès, une masse de permanganate de 5 g a été ajoutée.

Tableau 19 : Avancement de la réaction d'oxydation du Diesel par le permanganate

	$\frac{1}{2}C_{31}H_{66}$	+	$\frac{95}{3} MnO_4^-$
Quantité de matière (mmol)	0,384		$0,384 \times \frac{95}{3}$
Masse oxydant limite (g)			1,92 g
Masse oxydant introduit (g)			5 g

II.2.1.1.b. Stœchiométrie des oxydants sur les BTX

La deuxième série de réacteurs fermés a été réalisée sur un mélange de BTX.

Le pH du mélange BTX/sable étant compris entre 3,5 et 12 les réactions d'oxydation du permanganate prédominantes sont les suivantes (Eq.3. 2, Eq.3. 3, Eq.3. 4) :

Eq.3. 2.



Eq.3. 3.



Eq.3. 4.



D'après le tableau d'avancement (Tableau 20), pour dégrader le Diesel selon la réaction d'oxydation classique du permanganate, une quantité d'oxydant, égale à 11 mg est nécessaire. Dans notre cas nous avons choisi de travailler en excès, une masse de permanganate de 1,5 g a été ajoutée.

Tableau 20 : Avancement de la réaction d'oxydation du Diesel par le permanganate

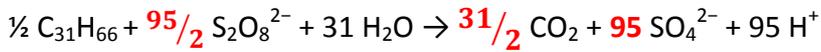
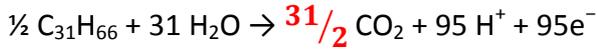
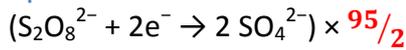
	C_6H_{33}	+	36MnO_4^-
	C_7H_8		
	C_8H_{10}		
Quantité de matière (mmol)	0,0193		$0,0193 \times 36$
Masse oxydant limite (g)			11 mg
Masse oxydant introduit (g)			1,5 g

II.2.1.2. Réacteurs fermés au persulfate activé au Fer(II)

II.2.1.2.a. Stœchiométrie des oxydants sur le Diesel

La réaction d'oxydation du Diesel par le persulfate activé au Fer (II) ainsi que l'avancement de cette même réaction (Tableau 21) sont décrits ci-dessous (Eq.3. 5) :

Eq.3. 5.



Le rapport molaire $\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 20$ (Crimi & Taylor 2007), ainsi pour une quantité de matière de persulfate égale à 18,24 mmol, la quantité de matière en Fe^{2+} va être égale à 0,912 mmol soit une masse de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ égale à 0,23g.

D'après le tableau d'avancement (Tableau 21), pour dégrader le Diesel selon la réaction d'oxydation classique du persulfate, une quantité d'oxydant égale à 4,3 g est nécessaire. Dans notre cas, nous avons choisi de travailler en excès, une masse de permanganate de 5 g a été ajoutée.

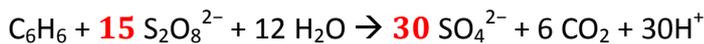
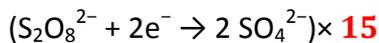
Tableau 21: Avancement de la réaction d'oxydation du Diesel par le persulfate activé au Fe(II)

	$\text{C}_{31}\text{H}_{66}$	+	$\frac{95}{2} \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
Quantité de matière initiale	0,384		$0,384 \times \frac{95}{2}$
Masse oxydant limite (g)			4,3 g
Masse oxydant introduit (g)			5 g

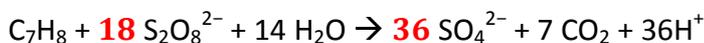
II.2.1.2.b. Stœchiométrie des oxydants sur les BTX

La réaction d'oxydation des BTX par le persulfate activé au Fer (II) ainsi que l'avancement de cette même réaction (Eq.3. 6, Eq.3. 7, Eq.3. 8) sont décrits ci-dessous :

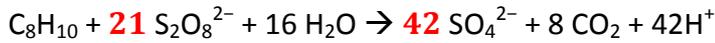
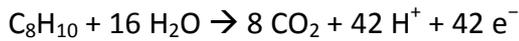
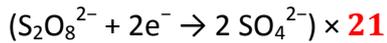
Eq.3. 6.



Eq.3. 7.



Eq.3. 8.



Le rapport molaire $\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 20$ (Crimi & Taylor 2007; Liang, Huang, *et al.*, 2008), ainsi pour une quantité de matière de persulfate égale à 1,04 mmol, la quantité de matière en Fe^{2+} va être égale à 0,052 mmol soit une masse de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ égale à 0,014 g.

D'après le tableau d'avancement (Tableau 22), pour dégrader le mélange de BTX selon la réaction d'oxydation classique du persulfate, une quantité d'oxydant égale à 25 mg est nécessaire. Dans notre cas nous avons choisi de travailler en excès, une masse de permanganate de 2 g a été ajoutée.

Tableau 22 : Avancement de la réaction d'oxydation du Diesel par le persulfate

	C_6H_{33} C_7H_8 C_8H_{10}	+ 54 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
Quantité de matière (mmol)	0,0193	0,0193 × 54
Masse oxydant limite (g)		25 mg
Masse oxydant introduit (g)		2 g

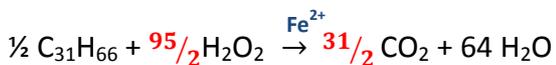
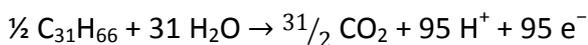
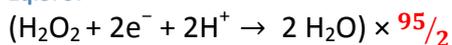
II.2.1.3. Réacteurs fermés au réactif de Fenton

II.2.1.3.a. Stœchiométrie des oxydants sur le Diesel

Le rapport molaire $\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 20$ (Siegrist *et al.*, 2000; Watts & Teel 2005), ainsi pour une quantité de matière égale à 18,24 mmol, la quantité de matière en Fe^{2+} va être égale à 0,912 mmol soit une masse de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ égale à 0,23 g.

Les réactions d'oxydation du Diesel avec le Fenton ainsi que le tableau d'avancement de la réaction (Eq.3. 9) sont décrits ci-dessous.

Eq.3. 9.



D'après le tableau d'avancement (Tableau 23), pour dégrader le mélange de Diesel selon la réaction d'oxydation classique du peroxyde, une quantité d'oxydant, égale à 1,4 g de peroxyde d'hydrogène à 100% est nécessaire. Dans notre cas nous avons choisi de travailler en excès. Un volume de 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% a été ajouté.

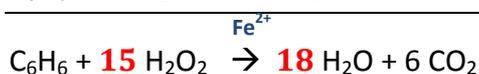
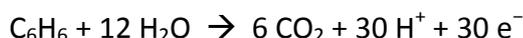
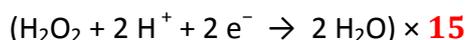
Tableau 23 : Avancement de la réaction d'oxydation du Diesel par le Fenton

	$C_{31}H_{66}$	+ $\frac{95}{2} H_2O_2$
Quantité de matière initiale (mmol)	0,384	$0,384 \times \frac{95}{2}$
Masse oxydant limite (g)		1,4 g
Masse oxydant introduit (g)		5 mL H_2O_2 30%

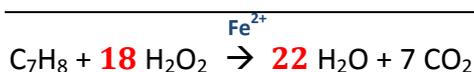
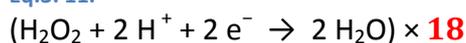
II.2.1.3.b. Stœchiométrie des oxydants sur les BTX

Les réactions d'oxydation du mélange de BTX avec le Fenton ainsi que le tableau d'avancement de la réaction (Eq.3. 10, Eq.3. 11, Eq.3. 12) sont décrits ci-dessous.

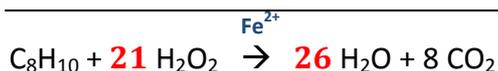
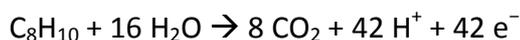
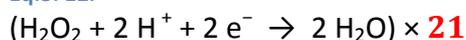
Eq.3. 10.



Eq.3. 11.



Eq.3. 12.



D'après le tableau d'avancement (Tableau 24) pour dégrader le mélange de BTX selon la réaction d'oxydation classique du peroxyde, une masse de 3,5 mg de peroxyde d'hydrogène est nécessaire. Dans notre cas nous avons choisi de travailler en excès. Un volume de 5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30% a été ajouté.

Tableau 24 : Avancement de la réaction d'oxydation du Diesel par le réactif de Fenton

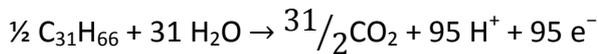
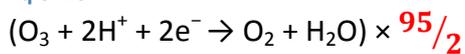
	C_6H_{33} C_7H_8 C_8H_{10}	+ $54 H_2O_2$
Quantité de matière (mmol)	0,0193	$0,0193 \times 54$
Masse oxydant limite (g)		0,035
Masse oxydant introduit (mL)		5 mL H_2O_2 30%

II.2.1.4. Réacteurs fermés à l'ozone

II.2.1.4.a. Stœchiométrie des oxydants sur le Diesel

La réaction d'oxydation du Diesel par l'ozone ainsi que son tableau d'avancement sont présentés ci-dessous (Eq.3. 13).

Eq.3. 13.



D'après le tableau d'avancement (Tableau 25), pour dégrader le Diesel selon la réaction d'oxydation classique du persulfate, une quantité d'ozone égale à 0,9 g est nécessaire. Dans notre cas nous avons choisi de travailler en excès, un débit massique de 0,4 g/min a été injecté pendant 30 minutes.

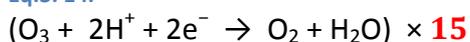
Tableau 25 : Avancement de la réaction d'oxydation du Diesel par l'ozone

	$C_{31}H_{66}$	+ $\frac{95}{2} O_3$
Quantité de matière initiale (mmol)	0,384	$0,384 \times \frac{95}{2}$
Masse oxydant limite (g)		0,875 g
Masse Oxydant introduit (g)		12 g

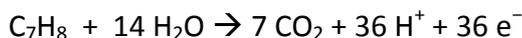
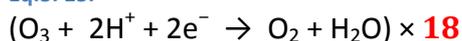
II.2.1.4.b. Stœchiométrie des oxydants sur les BTX

La réaction d'oxydation du mélange de BTX par l'ozone ainsi que son tableau d'avancement sont présentés ci-dessous (Eq.3. 13, Eq.3. 14, Eq.3. 15).

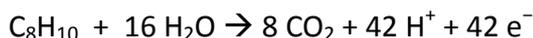
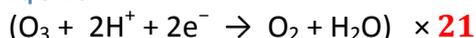
Eq.3. 14.



Eq.3. 15.



Eq.3. 16.



D'après le tableau d'avancement (Tableau 26), pour dégrader le mélange de BTX selon la réaction d'oxydation classique de l'ozone, une quantité d'oxydant, égale à 50 mg est nécessaire. Dans notre cas nous avons choisi de travailler en excès, un débit massique d'ozone injecté de 0,4 g/min pendant 30 minutes soit 12 g.

Tableau 26 : Avancement de la réaction d'oxydation du Diesel par l'ozone

	C_6H_{33}	+	54O_3
	C_7H_8		
	C_8H_{10}		
Quantité de matière (mmol)	0,0193		$0,0193 \times 54$
Masse oxydant limite (g)			0,05 g
Masse oxydant introduit (g)			12 g

II.2.2. Réacteurs fermés avec un milieu poreux sableux naturel

II.2.2.1. Dosage de la matière organique

La matière organique présente dans le sol prélevé a été dosée à l'aide du COT mètre. Cet appareil nous a permis de déterminer la quantité totale de carbone contenu dans le sol prélevé. Cette valeur est égale à 8,5 g C /Kg de sol contre 1,5 g C/kg pour le sable calibré.

II.2.2.2. Quantité d'oxydant en présence du sol A

Les quantités d'oxydants utilisés dans les réacteurs fermés contenant du sol riche en matière organique ont été calculées pour être en excès vis-à-vis des polluants mais également vis-à-vis de la matière organique afin de s'affranchir des compétitions oxydants/matière organique, oxydant/polluant (Tableau 27 et Tableau 28).

II.2.3. Bilan ratio polluant/oxydant

Tableau 27. Réacteurs fermés pollués aux composés du Diesel

Batch sable	Concentration en Diesel (g/kg de sol)	Concentration en oxydant (g/L)	Ratio Oxydant/ Polluant	Ratio Oxydant/ Fe	pH de la solution	Température	
Témoin	4.2	0	0		6-7	23°C	
Permanganate		167.6	80		6-7	23°C	
Persulfate		167	50	10	6-7	23°C	
activé au Fe(II)							
Fenton		22	50	20	3 (acide citrique)	23°C	
Ozone		400	650		6-7	23°C	
Batch Sol A	Concentration en Diesel (g/kg de sol)	Concentration en oxydant (g/L)	Ratio Oxydant/ Polluant	Ratio Oxydant/ Fe	pH de la solution	Température	
Témoin	4.2	0	0		6-7	23°C	
Permanganate		833	400		6-7	23°C	
Persulfate		1000	330	14	6-7	23°C	
activé au Fe(II)							
Fenton		132	300	20	3 (acide citrique)	23°C	
Ozone		400	650		6-7	23°C	

Tableau 28. Réacteurs fermés pollués au mélange BTX

Batch Sable	Concentration en BTX (g/kg)	Concentration en oxydant (g/L)	Ratio oxydant/ Polluant	Ratio Oxydant/ Fe	pH de la Solution	Température	
Témoin	2.6	0	0		6-7	23°C	
Permanganate		750	70		6-7	23°C	
Persulfate activé		1000	60	10	6-7	23°C	
au Fe(II)							
Fenton		330	140	20	3 (acide citrique)	23°C	
Ozone		1500	430		6-7	23°C	
Batch Sol A	Concentration en BTX (g/kg)	Concentration en oxydant (g/L)	Ratio oxydant/ Polluant	Ratio Oxydant/ Fe	pH de la Solution	Température	
Témoin	2.6	0	0		6-7	23°C	
Permanganate		750	70		6-7	23°C	
Persulfate activé		1000	60	10	6-7	23°C	
au Fe(II)							
Fenton		330	140	20	3 (acide citrique)	23°C	
Ozone		1500	430		6-7	23°C	

II.3. Calcul des rendements d'élimination

Les rendements d'élimination des différents polluants ont été calculés à partir du témoin réalisé à chaque expérience (Eq.3. 17).

$$\text{Rendement (\%)} = \left(\frac{[C_{\text{Polluant Témoin}}] - [C_{\text{polluant batch}}]}{[C_{\text{Polluant Témoin}}]} \right) \times 100 \quad \text{Eq.3. 17.}$$

III. Résultats des réacteurs fermés contenant du sable

III.1. Réacteurs fermés pollués au Diesel et BTX après 24 h de traitement

III.1.1. Réacteurs fermés traités au permanganate de potassium

La Figure 19 montre une élimination totale du toluène et de l'o-xylène par le permanganate de potassium en 24 h. Une étude a montré l'efficacité de cet oxydant sur le toluène, le permanganate élimine totalement le toluène après moins de 20 h de traitement (Mahmoodlu *et al.*, 2014). Le benzène quant à lui n'a pas été oxydé. Une autre étude a montré la capacité du permanganate à oxyder des cycles benzéniques possédant au moins un groupement méthyle, ce qui est le cas du toluène et de l'o-xylène (Waldemer & Tratnyek 2006). Mais, le permanganate n'est pas réactif sur des cycles benzéniques sans groupement méthyle, ce qui est le cas du benzène. Les rendements d'élimination obtenus sur les réacteurs fermés d'oxydation au permanganate de potassium sont variables pour les cinq composés aliphatiques analysés. En moyenne pour l'undécane et le dodécane, les rendements d'élimination sont proches de 40%. Pour l'heptadécane et l'octadécane, on peut observer une diminution du rendement en fonction de l'augmentation du nombre de carbones. Cependant, ces résultats présentent des écart-types élevés, indiquant une mauvaise répétabilité des expériences. Ces valeurs correspondent au taux d'abattement des composés du Diesel répertoriés par Yen *et al.*, (2011). En effet, cette étude a montré une élimination de 60% de Diesel après 60 j de traitement. Cet oxydant est reconnu comme possédant une cinétique lente (Siegrist *et al.*, 2011), ce qui explique les faibles rendements obtenus après 24 h de traitement.

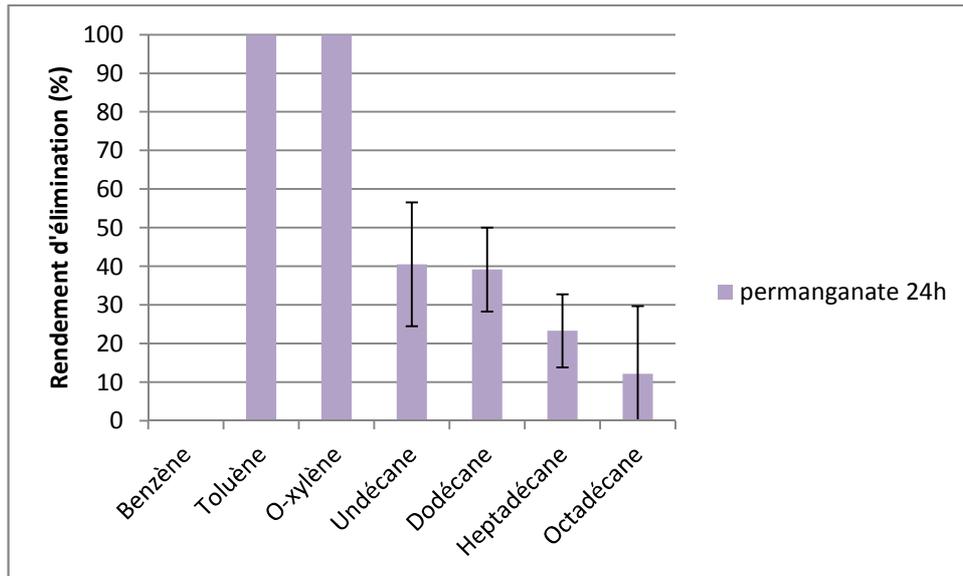


Figure 19. Oxydation des composés du Diesel et des BTX par le permanganate sur 24 h

III.1.2. Réacteurs fermés Persulfate activé au Fer (II)

Le persulfate oxyde partiellement (34%) le benzène en 24h (Figure 20). L'oxydation du toluène est très faible, soit un rendement d'élimination égal à 6 %. Pour les autres hydrocarbures, o-xylène, undécane, dodécane, heptadécane et octadécane, les rendements d'élimination après 24 h de traitement sont nuls. Ces rendements d'élimination faibles peuvent être expliqués par une cinétique réactionnelle lente du persulfate activé au fer(II) sur les hydrocarbures (Kolthoff & Miller 1951; Yen *et al.*, 2011). Une étude a montré la dégradation lente des BTEX par le persulfate à 20 °C (Liang, Huang, *et al.*, 2008). En effet, plusieurs jours sont nécessaires pour atteindre une élimination complète des BTEX après l'injection de persulfate avec un ratio oxydant/polluant égal à 100/1.

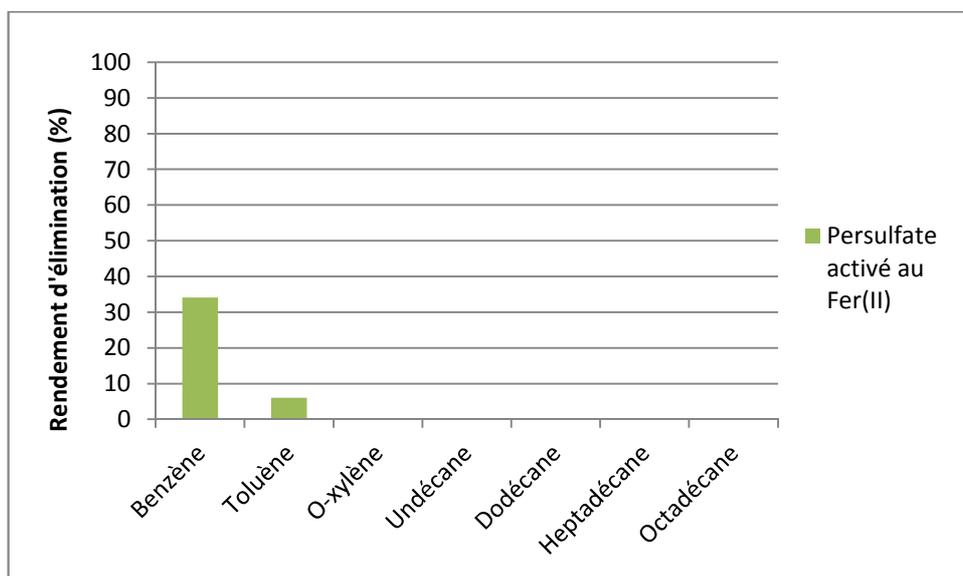


Figure 20. Oxydation des composés du Diesel et des BTX par le persulfate activé au fer(II) sur 24h

III.1.3. Réacteurs fermés au réactif de Fenton

Les polluants présents dans les réacteurs fermés, oxydés par le réactif de Fenton, ont montré des rendements d'élimination très proches de 100% pour les BTX (Figure 21). Ces rendements d'élimination obtenus par le réactif de Fenton ont déjà été montrés dans la bibliographie (Crimi & Taylor 2007; Ojinnaka *et al.*, 2012). La dégradation des alcanes par le réactif de Fenton est plus faible. Des rendements équivalents à 77% de undécane, 68% de dodécane, 46% d'heptadécane et 33% d'octadécane ont été obtenus après 24h de traitement. Une diminution du rendement avec l'augmentation du nombre de carbones a été observée. Une étude a également montré une meilleure efficacité de cet oxydant sur les hydrocarbures allant de C₁₁ à C₁₈ (A. Goi *et al.*, 2006). Les écarts-types obtenus montrent une bonne répétabilité des expériences pour l'undécane et le dodécane. La répétabilité est moyenne pour l'heptadécane et l'octadécane. L'efficacité de cet oxydant va dépendre de la structure chimiques des composés à oxyder. Les composés de type longues chaînes linéaires sont ainsi plus difficiles à dégrader.

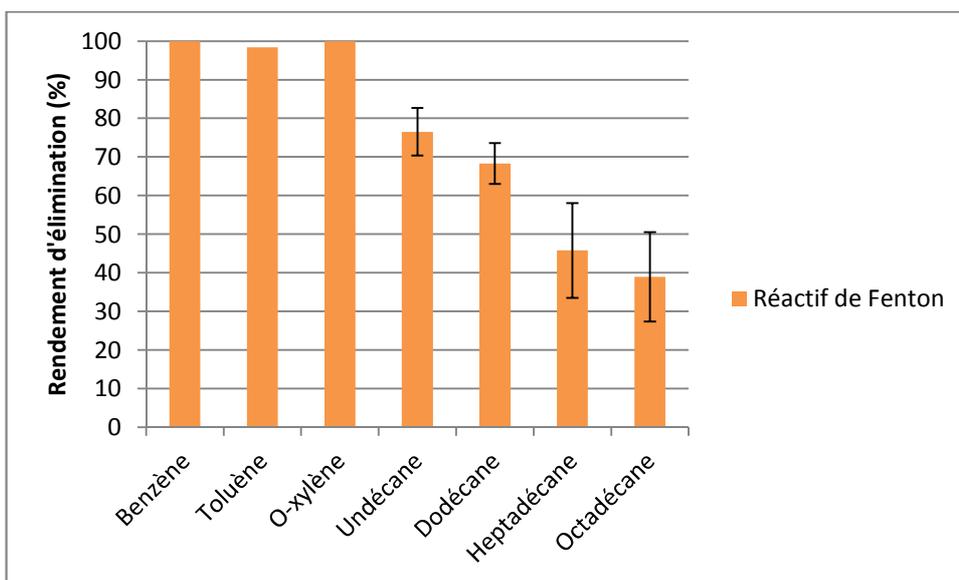


Figure 21. Oxydation des composés du Diesel et des BTX par le réactif de Fenton sur 24h

III.1.4. Réacteurs fermés à l'ozone

Les polluants présents dans les réacteurs fermés, oxydés par l'ozone ont montré une très bonne efficacité de cet oxydant sur les BTX et les deux alcanes : le undécane et le dodécane (Figure 22). Une étude a montré l'oxydation des BTEX par l'ozone et montré une élimination à 100% après 60 min de traitement (Franco *et al.*, 2012). Les deux autres hydrocarbures ont montré des rendements d'élimination inférieurs à 50%. Comme pour le réactif de Fenton, plus le nombre de carbones des polluants augmente

linéairement et plus l'oxydation par l'ozone est faible (A. Goi *et al.*, 2006). Les écarts-types sont élevés pour l'undécane et le dodécane montrant une mauvaise répétabilité des expériences sur ces deux polluants.

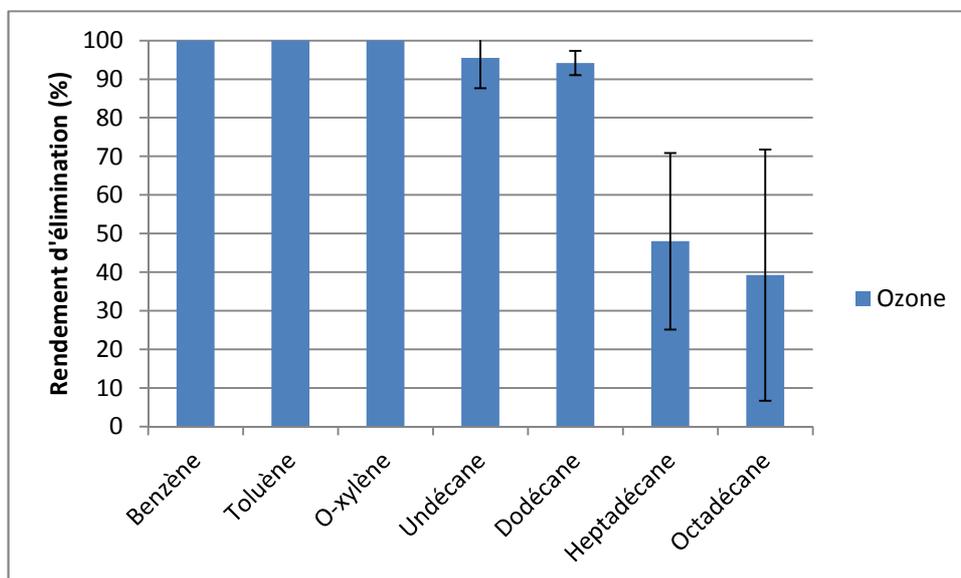


Figure 22. Oxydation des composés du Diesel et des BTX par l'ozone sur 24 h

III.2. Influence du temps de traitement

Les oxydants possédant des cinétiques rapides telles que le réactif de Fenton et l'ozone ont démontré leur efficacité après 24 h de traitement. A contrario, le permanganate de potassium et le persulfate sont deux types d'oxydants possédant une cinétique lente (Siegrist *et al.*, 2000; Crimi & Taylor 2007; Siegrist *et al.*, 2011; Sra *et al.*, 2010). Un deuxième type d'expérience sur réacteurs fermés a été réalisée sur une durée plus importante de 20 j afin de déterminer l'influence du temps sur l'efficacité de ces deux oxydants.

III.2.1. Influence du temps de traitement sur le permanganate de potassium

Cette deuxième expérience a été menée sur 20 j, et a montré des rendements d'élimination du benzène nul, de 100% pour le toluène et le o-xylène et inférieur à 50% pour l'ensemble des alcanes (Figure 23). Ces résultats sont proches de ceux obtenus après 24 h de traitement. Nous pouvons alors conclure sur l'intervalle considéré que le temps n'a pas d'influence sur l'oxydation des hydrocarbures par le permanganate de potassium.

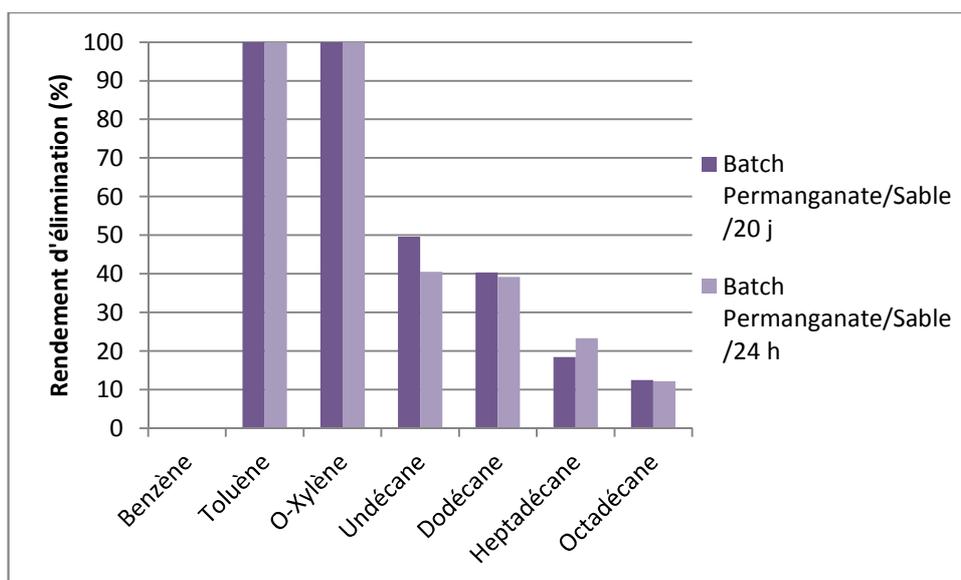


Figure 23. Comparaison de l'oxydation des composés du Diesel et des BTX par le permanganate sur 24h et 20 jours

III.2.2. Influence du temps de traitement sur le persulfate activé au Fer(II)

La même expérience d'oxydation des BTX et du mélange de Diesel après 20 j de traitement a montré des rendements d'élimination proches de 100% pour les BTX, de 80% pour l'undécane et le dodécane, de 60% pour l'heptadécane et de 50% pour l'octadécane (Figure 24). Une étude a mis en évidence la dégradation complète des BTEX ainsi que l'élimination de 92% de TPH par le persulfate après 28 jours de traitement (Sra *et al.*, 2008). Après 24 h d'oxydation par le même oxydant, seul le benzène a été partiellement dégradé, les autres polluants ont montré des rendements d'élimination nuls. Cette deuxième expérience nous a montré l'influence du temps de traitement sur l'efficacité du persulfate activé au Fer, ce qui est en corrélation avec l'étude cinétique menée sur le mélange décane/menthol.

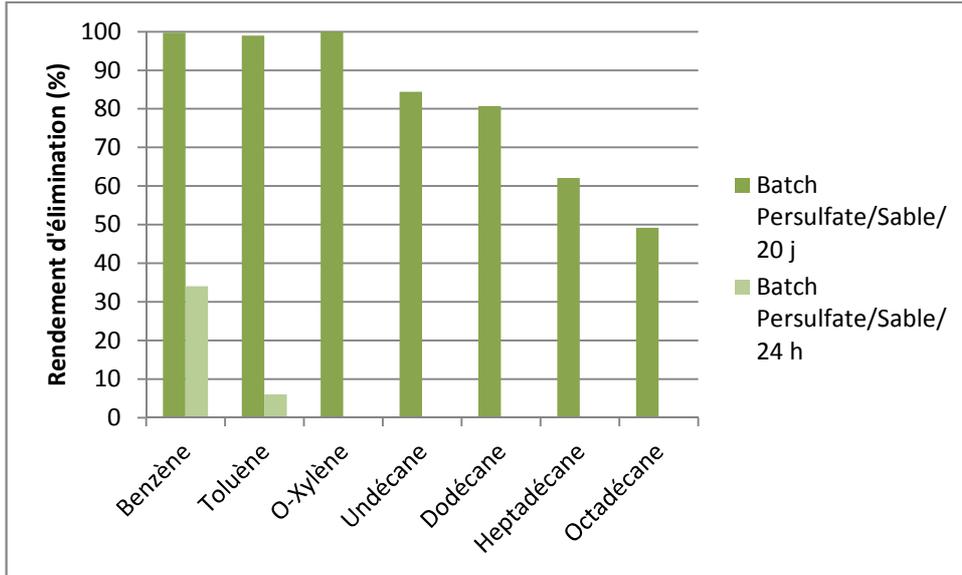


Figure 24. Comparaison de l'oxydation des composés du Diesel et des BTX par le persulfate activé au fer(II) sur 24h et 20 jours

III.2.2.1. Cinétique du persulfate activé au fer(II) et ratio optimal sur le mélange décane/menthol

Une étude cinétique sur le persulfate a été réalisée sur un mélange de polluants : le décane et le menthol (Figure 25).

Le menthol a été choisi à la place des BTX, pour sa solubilité proche du toluène : 450 mg/L contre 550 mg/L pour le toluène. De plus, ce composé est très peu volatil permettant une facilité d'usage lors des expériences. La concentration en persulfate a été calculée pour être en excès d'oxydant et est égale à 168 g/L.

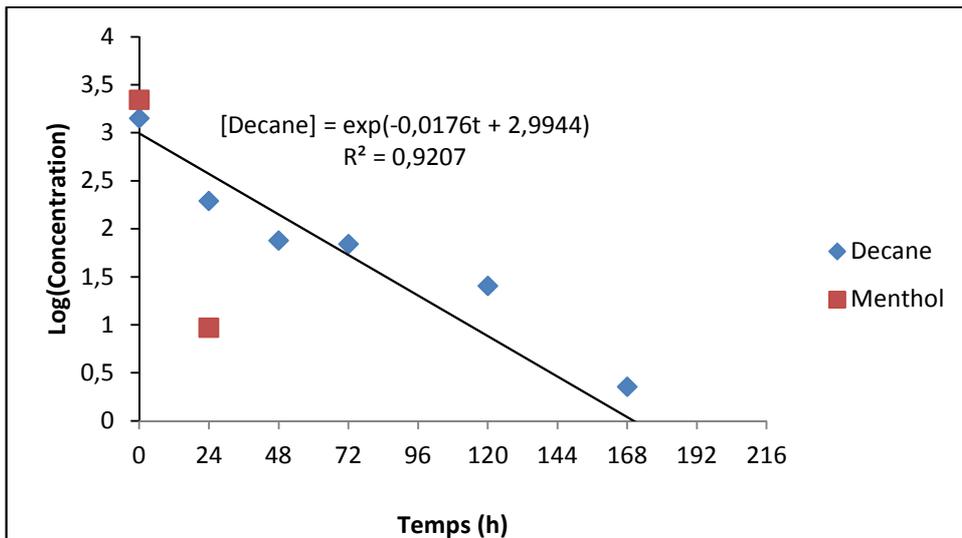


Figure 25. Cinétique réactionnelle du persulfate activé au fer(II) sur un mélange 50:50 (v/v) de décane et de menthol.

Cette expérience a montré une cinétique proche d'un ordre 1. Pour les composés solubles tel que le menthol, un temps de contact supérieur à 48 h permet une élimination complète. Pour les alcanes linéaires, un temps de contact supérieur à 7 j permet un rendement d'élimination acceptable.

Une deuxième expérience a été réalisée sur ce même mélange afin de déterminer le ratio-optimal persulfate/polluant (Figure 26).

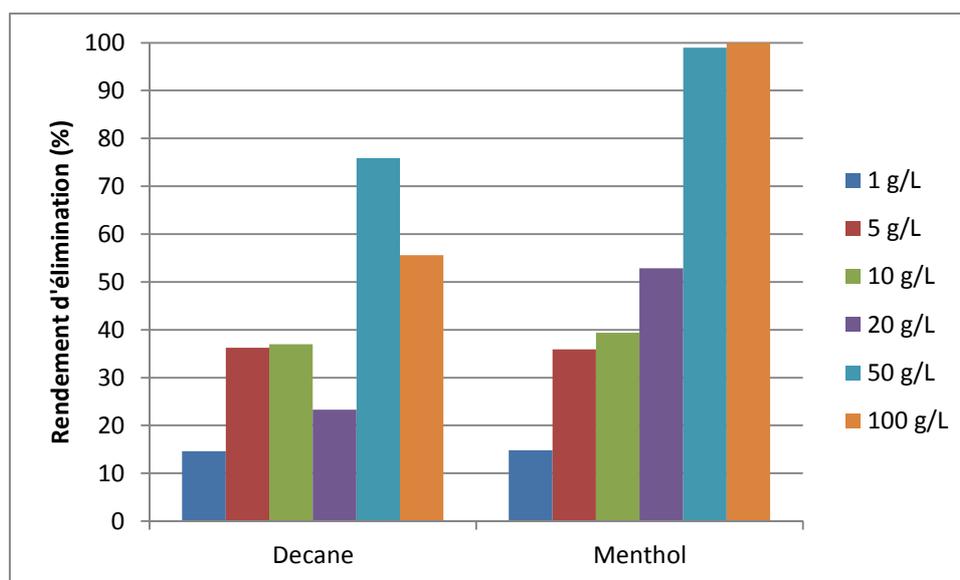


Figure 26. Efficacité du persulfate activé au fer(II) en fonction de sa concentration sur le mélange 1:1 (v/v) de décane et de menthol

Des concentrations comprises entre 1 g/L et 20 g/L ne permettent pas une élimination supérieure à 50% du décane et menthol par le persulfate activé au fer(II). A une concentration en persulfate égale à 50 g/L, 75% de décane et 99% de menthol ont été éliminés. A une concentration de 100 g/L, 56% de décane et la totalité du menthol ont été éliminés. Cette étude nous a permis de mettre en évidence un ratio persulfate/polluant soluble égal à 33, permettant une élimination complète du composé soluble : le menthol.

III.2.3. Conclusion

Le permanganate de potassium est un oxydant très stable. Cet oxydant ne fait intervenir que la voie classique d'oxydo-réduction par transfert d'électrons. Des études sur l'oxydation de composés organiques montrent une cinétique d'oxydation lente par le permanganate de potassium (Damm *et al.*, 2002). De plus, la structure chimique des polluants joue un rôle sur la cinétique d'oxydation de cet oxydant. Les fonctions de type phénolique sont dégradées rapidement par rapport aux composés aromatiques (Guan *et al.*, 2010). Les composés organiques insaturés sont oxydables par le permanganate par le transfert d'électrons (Dash *et al.*, 2009). En ce qui

concerne les composés aromatiques, la présence de groupement méthyle sur le cycle benzénique permet le transfert d'électrons. Le benzène est, quant à lui, difficile à oxyder dû à sa grande stabilité (Waldemer & Tratnyek 2006; Forsey *et al.*, 2010). Dans notre étude, les rendements d'élimination des composés du Diesel et des BTX sont équivalents après 24 h et 20 j de traitement. La voie classique d'oxydation du permanganate de potassium ne permet pas l'oxydation du benzène. En ce qui concerne les composés aliphatiques saturés, leur oxydation par transfert d'électrons est complexe mais conduit à une élimination significative.

Le persulfate, quant à lui, est un oxydant qui en présence de Fer(II) va permettre la production de radicaux sulfate. Ainsi deux voies d'action du persulfate activé au fer(II) sont possibles :

- ✓ La voie radicalaire
- ✓ La voie classique de transfert d'électrons

Le radical sulfate produit est un radical peu stable qui se dégrade en quelques heures. Une étude a mis en évidence la dégradation des composés présents principalement en phase aqueuse par ce radical (Killian *et al.*, 2007). Ce radical étant peu stable, il se dégrade avant d'atteindre l'interface eau-L-NAPL. L'oxydation par voie classique, par transfert d'électrons, intervient une fois les radicaux sulfates dégradés, sur les composés non solubles (L-NAPL). L'étude menée sur la cinétique du persulfate activé au fer(II) sur le mélange décane/menthol corrobore ce phénomène (III.2.2.1). En effet, on observe une dégradation plus rapide et complète du menthol, le composé soluble. Le décane quant à lui est dégradé en totalité uniquement après 7 j. On peut donc estimer que l'oxydation du menthol fait intervenir les radicaux sulfates et que la dégradation du décane fait intervenir la voie classique d'oxydo-réduction. Sur les expériences menées sur réacteurs fermés on peut observer une très faible dégradation des BTX après 24 h d'oxydation. Les radicaux produits ne permettent pas une dégradation complète des deux polluants solubles : le benzène et le toluène. Après 20 j d'oxydation, on observe une élimination complète des BTX et une élimination supérieure à 90% des n-alcanes C10 et C12. Cette dégradation semble faire intervenir la voie classique d'oxydo-réduction par transfert d'électrons dû au temps de réaction long.

Le réactif de Fenton est un oxydant possédant une cinétique réactionnelle rapide due à l'intervention de radicaux hydroxyles qui sont de puissants oxydants. En effet, l'étude de l'oxydation des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques sur 24 h montre une élimination totale des BTX. Cette

efficacité sur les composés de type hydrocarbures a déjà été démontrée dans de nombreuses études (Crimi & Taylor 2007; Kanel *et al.*, 2004; Tsai & Kao 2009; Watts & Stanton 1999; Kong *et al.*, 1998; Goi *et al.*, 2006).

L'ozone comme le réactif de Fenton va se décomposer en radicaux permettant une oxydation rapide et efficace des composés hydrocarbonés. De nombreuses études ont mis en évidence son fort potentiel d'oxydation sur les composés de type hydrocarbures (Franco *et al.*, 2012; Garoma *et al.*, 2008; Goi *et al.*, 2006; O'Mahony *et al.*, 2006b; Yu *et al.*, 2007b)

A partir des stœchiométries des réactions d'oxydo-réduction de chaque oxydant avec le mélange Diesel et les BTX utilisé en réacteur fermé et du prix des oxydants à la tonne, le cout final de cette expérience par traitement a pu être calculé (Tableau 29). Le traitement au réactif de Fenton est le traitement le moins onéreux. Les trois autres traitements sont de 6 à 11 fois plus chers que le traitement au réactif de Fenton. De plus, ce traitement permet un traitement rapide et efficace des hydrocarbures.

Il est également important de mentionner les impacts environnementaux des différents oxydants utilisés. Peu d'études font états de ces risques environnementaux (Norini 2007). En ce qui concerne le permanganate, son utilisation provoque la formation de précipité d'oxyde de manganèse pouvant colmater les sols (Damm et al. 2002). L'utilisation du persulfate de sodium et du réactif de Fenton implique en règle générale une diminution du pH du sol. Cette diminution a pour conséquence la dissolution de métaux (Lopes et al. 2008; Villa, Trovo, et Nogueira 2008). De plus, l'acidification du milieu peut également avoir un impact sur capacité d'échanges des ions dans le sol. De plus, d'un point de vu physico-chimique, l'oxydation par le réactif de Fenton peut dégrader jusqu'à 90% de carbone organique (Leifeld et Kögel-Knabner 2001). L'utilisation du persulfate à forte concentration peut engendrer une forte production d'ions sulfates pouvant impacter le sol ainsi que les eaux. Le réactif de Fenton se décompose eau et en oxygène. L'ozone également se décompose en oxygène permettant d'activé les micro-organismes présents dans le sol.

Tableau 29. Cout de revient du traitement appliqué en réacteur fermé (Touzé, Ignatiadis & Saada 2005)

Oxydant	Prix moyen à la tonne (€)	Masse oxydants utilisée en réacteur fermé (g)	Prix du traitement en réacteur fermé (euros)/kg de sable traité
Permanganate	3500	2,03	0,36
Persulfate activé au fer(II)	2500	4,59	0,59
Réactif de Fenton	1750	0,655	0,07
Ozone	6000	0,925	0,3
Sulfate de fer (II)	1000	0,26	

IV. Influence de la présence du sol naturel

Une troisième série de réacteurs fermés a été réalisée avec un sol naturel (sol A) présentant une concentration en carbone totale de 8,5 g/kg. Ce sol contient également des oxydes de fer et des argiles. Cette expérience a permis de déterminer le rôle de la matière organique et des autres éléments du sol présents dans le milieu poreux en présence des oxydants introduits en excès.

IV.1. Permanganate de potassium

L'oxydation des BTX par le permanganate de potassium en présence du sol A, a montré des rendements de 25% pour le benzène et de 100% pour le toluène et le o-xylène (Figure 27). L'oxydation du Diesel a montré des rendements d'élimination proche de 40% pour les alcanes linéaires. Au vu des écarts-types élevés montrant une mauvaise répétabilité des expériences, il est impossible d'affirmer l'influence positive de la matière organique sur cet oxydant. Crimi *et al*, (2005) a montré l'efficacité du permanganate de potassium, utilisé en quantité massive sur des polluants de type NAPL.

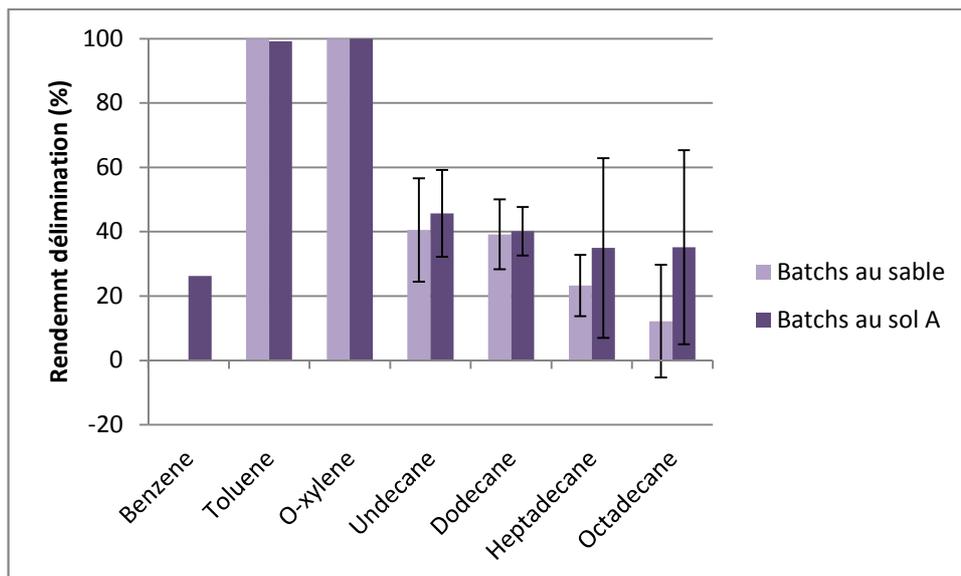


Figure 27 : Influence de la matière organique sur l'oxydation du mélange Gasoil/Fuel par le permanganate de potassium

IV.2. Persulfate activé au Fer (II)

La Figure 28 nous montre une oxydation complète des BTX en présence de matière organique. Les alcanes légers, tels que l'undécane et le dodécane, ne montrent pas d'effet liés à la présence de matière organique. Au contraire, une diminution des rendements d'élimination de l'heptadécane et de l'octadécane a été montrée en présence de matières organiques. Contrairement au permanganate, la présence de matière organique semble inhiber l'oxydation des composés les plus lourds par le persulfate de sodium activé au fer (II).

Plusieurs études ont montré l'influence positive de la matière organique sur l'oxydation par le persulfate activé au Fer(II) (Do *et al.*, 2010, Ahmad *et al.*, 2010, Usman *et al.*, 2012, Jo *et al.*, 2014). D'après Do *et al.*, cette efficacité en présence de matière organique est due à la forte densité d'ions Fe^{2+} présents à la surface des oxydes de manganèse. Étant donné les rendements élevés pour les BTEX dans nos expériences, il n'est pas possible de démontrer une meilleure efficacité en présence de matière organique.

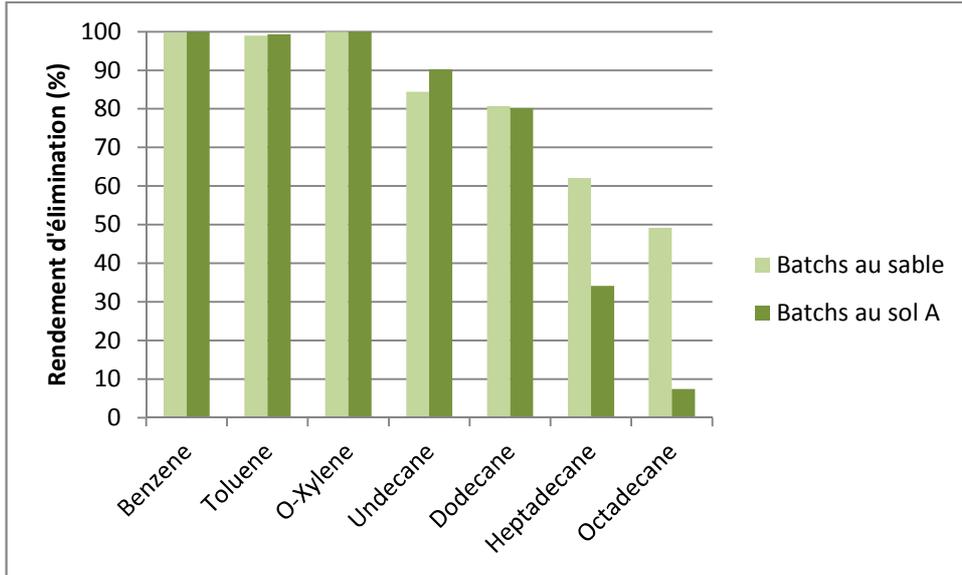


Figure 28 : Comparaison des réacteurs fermés pollués au mélange Gasoil/Fuel et oxydé par le persulfate Fe (II) en présence ou non de matière organique

IV.3. Réactif de Fenton

La Figure 29 montre une élimination totale des BTX en présence de matière organique. Les rendements d'élimination du undécane et dodécane en présence de matière organique, sont proches de 95% contre 70% dans les réacteurs fermés de sable pauvre en matières organiques. Les rendements d'élimination des deux alcanes lourds (heptadécane et octadécane) sont proches de 70% contre 40% sans matière organique. Cependant, les écarts-types élevés montrent une mauvaise répétabilité des expériences d'oxydation sur les alcanes les plus lourds.

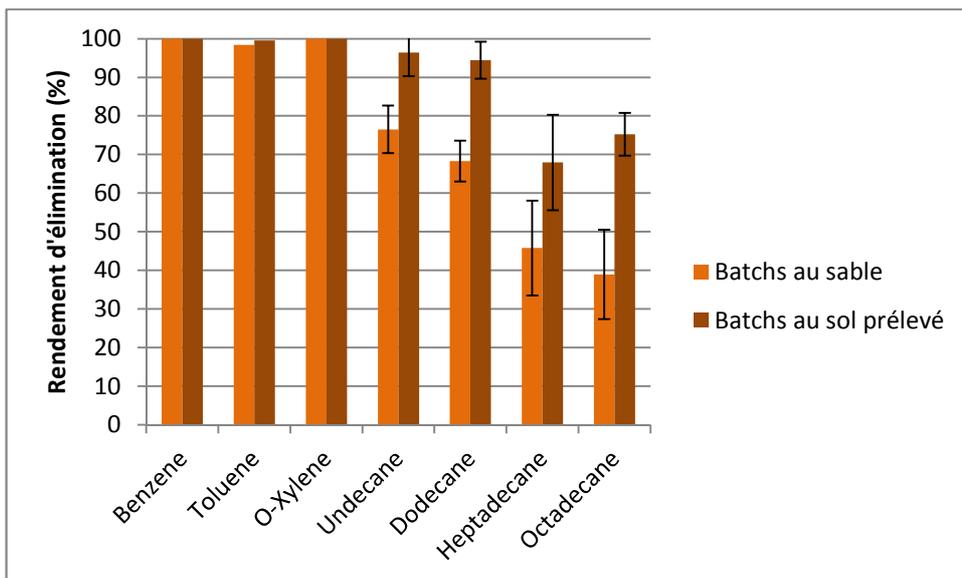


Figure 29 : Influence de la matière organique sur l'oxydation du mélange Gasoil/Fuel par le réactif de Fenton

Cette étude a montré une meilleure efficacité du réactif de Fenton en présence de matières organiques sur les trois premiers alcanes. Bissey *et al.*, (2006) a montré l'influence de la présence de matière organique sous forme particulaire sur le réactif de Fenton. D'après Voelker *et al.*, (1996) la présence d'acides fulviques permet la régénération du catalyseur Fe (II) comme décrit sur la Figure 30. L'acide fulvique étant généralement présent dans la matière organique naturelle, la régénération de l'ion Fe(II) peut expliquer une meilleure efficacité du réactif de Fenton en présence de matière organique.

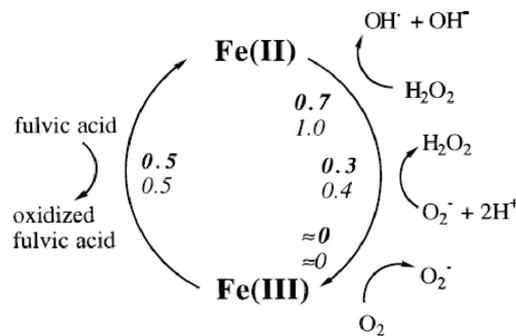


Figure 30 : Schéma de régénération du catalyseur Fe(II) par l'acide fulvique

D'autres études ont expliqué l'efficacité du réactif de Fenton en milieu naturel par la présence d'oxydes de minéraux tels que les oxydes de manganèse (Kong *et al.*, 1998, Usman *et al.*, 2014). L'efficacité du réactif de Fenton peut être expliquée par une décomposition du peroxyde d'hydrogène à la surface des oxydes de fer et de manganèse permettant la production d'espèces d'oxygène très réactives (Watts *et al.*, 1999, Teel *et al.*, 2007, Romero *et al.*, 2009).

IV.4. Ozone

La Figure 31 ci-dessus montre une élimination totale des BTX et du undécane en présence de matière organique. Les rendements d'élimination du dodécane, de l'heptadécane et de l'octadécane sont équivalents en présence ou non de matière organique. Les écarts-types montrent une bonne répétabilité des expériences sur les composés undécane et dodécane. Les écarts-types élevés sur les deux alcanes lourds (heptadécane et octadécane) montrent une mauvaise répétabilité des expériences. Les rendements d'élimination des deux expériences sur réacteurs fermés, avec et sans matière organique, ne montrent pas d'influence de cette dernière sur la réactivité de l'ozone.

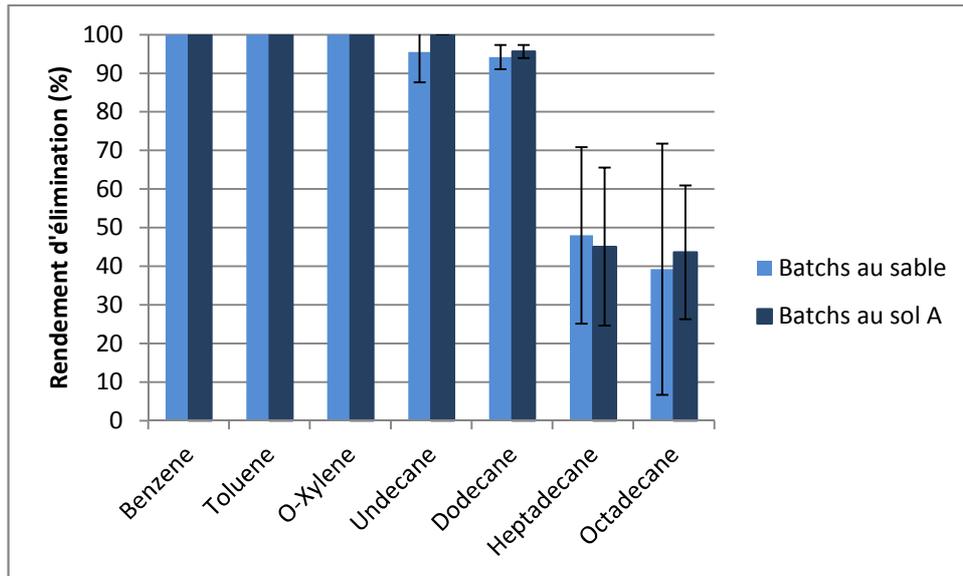


Figure 31 : Influence de la matière organique sur l'oxydation du mélange Gasoil/fuel par l'ozone

IV.5. Conclusion

Le rôle de la présence de matière organique dans le sol est difficile à définir. Elle peut entraîner une compétition entre la consommation d'oxydant servant à la dégradation des polluants et la consommation en oxydant par la matière organique, appelée la demande naturelle en oxydant. Cette consommation excessive nécessite l'usage de l'oxydant à une concentration supérieure à la stœchiométrie réactionnelle polluant/oxydant. Des études réalisées sur l'oxydation des polluants organiques montrent une consommation de l'oxydant par la matière organique (Liang *et al.*, 2003, Mumford *et al.*, 2005, Honning *et al.*, 2007, Urynowicz, 2007). De plus, la présence de matière organique peut également provoquer une sorption des polluants et ainsi limiter le contact polluant/oxydant (Lindsey et Tarr, 2000, Biacocchi *et al.*, 2003, Romero *et al.*, 2009).

D'autres études, quant à elles, ont montré l'influence positive de la présence de matière organique. En effet, le persulfate et le peroxyde produisent des radicaux en présence de fer(II). Or, des oxydes de minéraux et notamment des oxydes de fer(II) peuvent être présents au sein de la matière organique. Certains oxydes de fer tel que la ferrihydrite, hematite, goethite et la magnétite ont été étudiés. Ils ont montré leur capacité à désorber et minéraliser les composés aromatiques polycycliques à pH neutre (Watts *et al.*, 2002, Kanel *et al.*, 2003, Kanel *et al.*, 2004, Usman *et al.*, 2012).

Nos expériences confirment les effets positifs de la présence de la matière organique ainsi que des oxydes de fer sur l'action du réactif de Fenton. En effet, les rendements d'élimination des composés du Diesel ont augmenté lors des expériences réalisées avec le sol A. Nous n'avons pas observé de diminution des rendements d'élimination. Ce phénomène s'explique par les quantités d'oxydants injectés en très large excès.

V. Discussion

Cette première étape sur batch nous a permis de comparer les oxydants face à une pollution hydrocarbonée dans un milieu fermé. Cette expérience nous a permis de mettre en évidence que :

- ✓ Le permanganate de potassium est un oxydant peu réactif sur les hydrocarbures. En effet, cet oxydant n'est pas réactif sur le benzène qui est un polluant soluble et très toxique (Waldemer *et al.*, 2006). Cette première partie nous amène donc à éliminer cet oxydant pour la suite des expériences.
- ✓ Cette première phase d'expérience a permis de déterminer la cinétique du persulfate sur les composés solubles et sur les alcanes linéaires. En effet, des temps d'exposition longs sont nécessaires en cas de traitement par le persulfate activé au Fe (II) pour obtenir des rendements d'élimination corrects confirmant des études précédentes (Sra *et al.*, 2007, 2008).
- ✓ La présence de matières organiques peut avoir un rôle positif sur la réactivité de certains oxydants (Réactif de Fenton, Permanganate). En effet, la présence de certains composés tel que les acides fulviques peut favoriser la régénération du Fe (II) permettant une production optimale du réactif de Fenton (Voelker *et al.*, 1996). La présence d'oxydes de minéraux permet d'optimiser l'efficacité du réactif de Fenton (Kong *et al.*, 1998, Usman *et al.*, 2014). Cela est expliqué par la décomposition du peroxyde d'hydrogène à la surface des oxydes de Fer et de manganèse qui permettent la génération d'espèces très réactives telles que le radical hydroxyle ainsi que des radicaux d'oxygène (Watts *et al.*, 1999, Teel *et al.*, 2007, Romero *et al.*, 2009).
- ✓ Les faibles répétabilités obtenues pour les composés les plus lourds (Heptadécane et Octadécane) montrent une efficacité faible des oxydants vis-à-vis de ces deux composés.

D'après les résultats obtenus, une échelle de dégradation des molécules en fonction des oxydant utilisés ainsi qu'une échelle

d'efficacité des oxydants en fonction du temps ont pu être construites (Figure 32 et Figure 33).

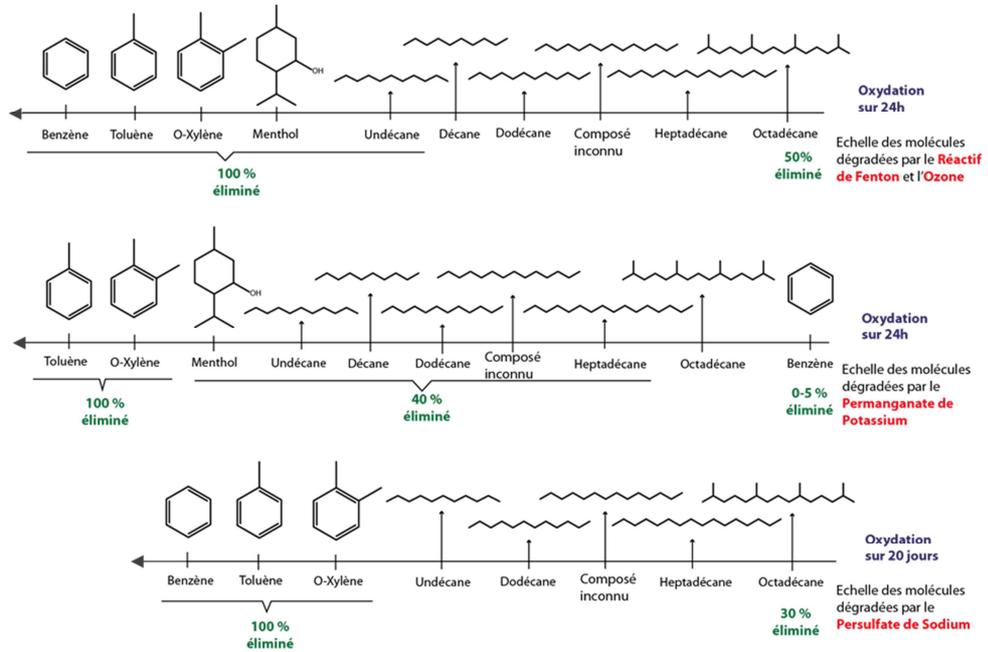


Figure 32 : Echelle de dégradation des composés organiques en fonction des oxydants utilisés et de la durée d'oxydation

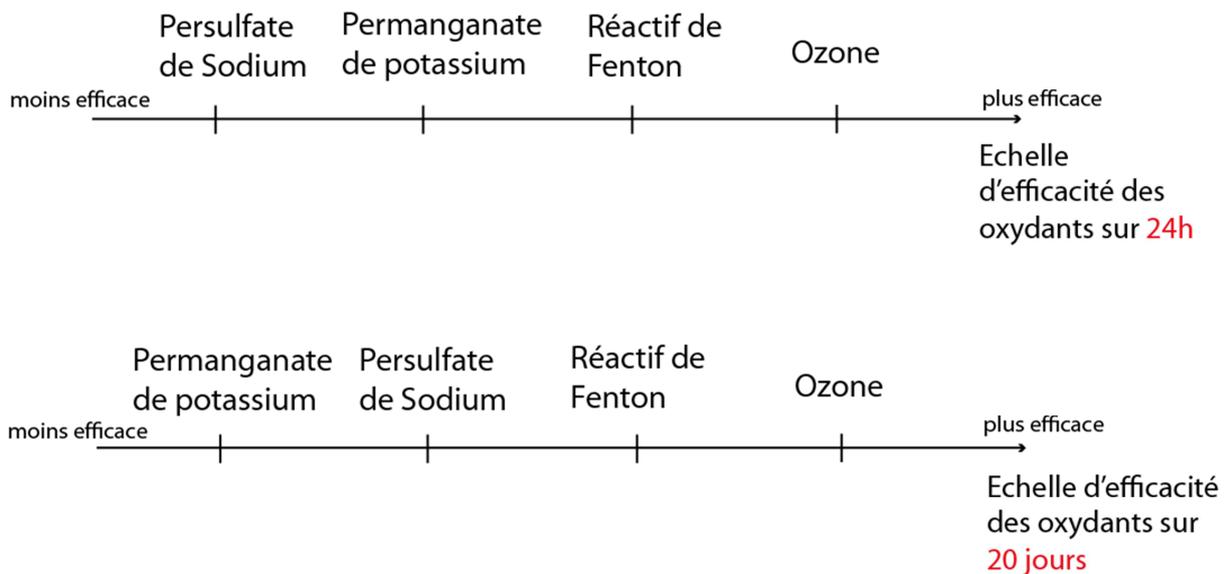


Figure 33 : Echelle d'efficacité des oxydants en fonction du temps de contact vis à vis du polluant

Chapitre 4. Essais sur colonnes

I. Introduction

Les expériences en réacteurs fermés ont permis d'évaluer l'efficacité des oxydants dans des conditions de contact solide/liquide optimales. Mais ces conditions sont très différentes de celles de l'échelle du terrain. En effet, cette première série d'expériences n'a pas permis de tenir compte de l'écoulement de fluides ni de gaz à travers le milieu poreux. De plus certaines expériences ne peuvent être réalisées en réacteurs (sparging). L'utilisation de colonnes va nous permettre de comparer plusieurs techniques en écoulement dynamique. Ces conditions ne représentent pas encore les conditions de terrain puisqu'en colonne les écoulements sont homogènes. Cependant une technique qui ne donnera pas de bons résultats en colonne en conditions optimales a peu de chances de fonctionner à l'échelle du terrain. Les techniques utilisées sont :

- ✓ L'oxydation chimique *in-situ* (persulfate activé au fer(II), le réactif de Fenton et l'ozone),
- ✓ Le lavage par tensio-actif,
- ✓ L'injection d'air ou sparging,
- ✓ Le traitement thermique.

Le choix des techniques d'oxydation provient des résultats des expériences en batch. Le permanganate de potassium ayant montré son inefficacité pour oxyder le benzène, ce dernier n'a pas été retenu pour les expériences réalisées sur colonnes. Ainsi, le persulfate activé au fer(II), le réactif de Fenton et l'ozone se sont quant à eux révélés être efficaces sur les BTEX, ils ont donc été également testés pour les expériences réalisées sur colonnes.

L'ensemble des expériences en colonne a été réalisé en système d'écoulement initialement saturé en eau. Cette étude nous a permis de déterminer les rendements d'élimination après traitement par les différentes techniques. L'objectif de cette étude est de déterminer les facteurs limitant le succès de chaque technique en présence d'écoulements homogènes. Ainsi, le mode d'injection et le type de polluants, ont été étudiés afin de comprendre les mécanismes permettant l'optimisation des traitements *in-situ* en fonction des polluants à éliminer.

II. Matériels et méthodes

II.1. Milieu poreux

Le sable utilisé dans les colonnes est du sable MI31 (Sibelco, France) ainsi qu'un mélange de sable MI31 et d'argile à 10% et 20%. Les perméabilités de ces différents milieux poreux sont mentionnées dans le Tableau 30. Elles ont été calculées à partir d'expériences réalisées sur des colonnes remplies de sable puis saturées en eau. Deux tuyaux placés aux extrémités de la colonne ont permis de mesurer la différence de charge entre l'entrée et à la sortie. La perméabilité du sable contenu dans la colonne a pu être calculée à partir de l'équation de Darcy :

$$K = \frac{Q}{\Delta h \times A}$$

Avec K, la perméabilité du sable (m/s), Q le débit d'eau injecté dans la colonne (m³/s), Δh la différence de hauteur d'eau mesurée entre l'entrée et la sortie de la colonne (m) et A, la section de la colonne (m²).

Tableau 30. Porosité et perméabilité des milieux poreux utilisés sur les colonnes

	Sable (MI31)	Sable (MI31)/Argile (90/10)	Sable (MI31)/Argile (80/20)
Porosité (%)	34	41	39
Permeabilité (m/s)	10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁵	2.5.10 ⁻⁶

II.2. Produits chimiques et matériels

Trois types de mélanges ont été utilisés comme polluant. Le premier mélange est un mélange décane/menthol avec un ratio 1:1 (v/v). Le second mélange utilisé est un mélange de BTX (benzène, toluène et o-xylène) avec un ratio 1:1 :1 (v/v/v). Le troisième mélange, est composé de décane et de toluène avec un ratio 1 :1 (v/v). Les propriétés physico-chimiques des polluants sont présentées dans le Tableau 31.

Tableau 31. Propriétés physico-chimiques des polluants

Composés	Masse molaire (g/Mol)	Température d'ébullition (°C)	Solubilité 20°C (g/L)	Pression de vapeur à 20°C (Pa)	Constante de Henry à 25°C (Pa.m ³ /mol)
Benzène	78,11	80,1	1,830	10 032	558
Toluène	92,14	110,6	0,515	2922	673
O-xylène	106,17	138,3	0,175	663	758
Décane	142,28	174,1	0,03	126,48	
D-L-Menthol	156,27	216	0,508	8,5 à 25°C	

II.2.1. Oxydants

Trois oxydants ont été comparés : le persulfate de sodium (Na₂S₂O₈, 98%, Fisher) activé au sulfate de fer (II) (FeSO₄, 7H₂O, 98%, Fisher), le réactif de Fenton qui est un mélange de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 35%, Fisher) et de sulfate de fer (II) et l'ozone qui est produit à partir d'un générateur d'ozone (BMT 802 N). Ce générateur fournit l'ozone en produisant une décharge électrique qui permet la rupture de la molécule d'oxygène et ainsi forme deux radicaux oxygène. Ces radicaux se combinent ensuite avec les molécules d'oxygène présentes et forment l'ozone.

II.2.2. Tensio-actifs

Le tensio-actif injecté a été choisi pour sa non-toxicité et sa biodégradabilité (Brown *et al.*, 1995): le polysorbate 80 ou Tween 80 fourni par Sigma Aldrich (Figure 34). Ce tensio-actif est non-ionique et conditionné sous la forme d'un liquide sirupeux.

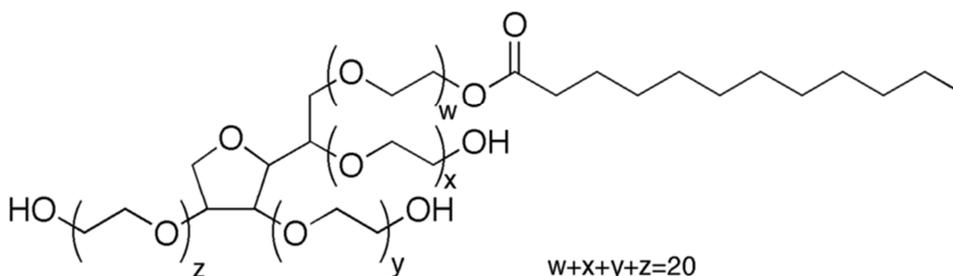


Figure 34. Formule étendue du polysorbate 80 (Tween80)

La concentration micellaire critique (CMC) du tensio-actif utilisé est donnée dans le Tableau 32. Le Tween 80 a été utilisé sur le mélange décane menthol et sur le mélange décane toluène.

Tableau 32. Concentrations micellaires critique du Tween 80

	Type de tensio-actifs	CMC (g/L)
Tween80	non-ionique	0,015

II.2.3. Air

L'air a été prélevé à la seringue directement dans l'atmosphère.

II.2.4. Traitement thermique

Le traitement thermique a été réalisé dans une étuve chauffée à 80 °C. Trois types de milieu poreux ont été étudiés : le sable MI31, le mélange sable/argile 90/10 et le mélange sable/argile 80/20. Deux types de mélange de polluants ont été utilisés sur les colonnes remplies de sable MI31 : le mélange décane/menthol et le mélange BTX. Sur les colonnes de sable et d'argile, seul le mélange BTX a été utilisé.

II.3. Protocole, extraction et analyse

II.3.1. Protocole expérimental

Les colonnes utilisées sont en inox et disposent de bouchons étanches résistant à des températures de 100 °C. Les dimensions des colonnes sont les suivantes (Figure 35) :

- Diamètre (D) : 39,2 mm ;
- Hauteur totale : 148 mm ;
- Hauteur utile (hauteur totale moins l'épaisseur des deux bouchons) : 112 mm.



Figure 35. Colonne expérimentale

Le volume de la colonne peut alors être calculé Eq.4. 1:

$$V_{colonne} = H_{utile} \times \pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 \quad \text{Eq.4. 1}$$

L'incertitude liée au mètre est de 0,1 millimètre (Eq.4. 2) :

$$\Delta V_{colonne} = \frac{\Delta H_{utile}}{H_{utile}} + 2 \times \frac{\Delta D}{D} \quad \text{Eq.4. 2}$$

$$V_{colonne} = 135 \pm 5,78 \times 10^{-3} \text{mL}$$

Par ailleurs, le sable utilisé est du MI31 (Annexe 1). La colonne peut en accepter une masse m de 227g d'où : $V_{sable} = \frac{m}{\rho}$ dont $\rho=2,65$ g/mL, la masse volumique du sable.

Il est alors possible de calculer le volume de pore selon l'équation suivante (Eq.4. 3) :

$$V_{pore} = V_{colonne} - V_{sable} \quad \text{Eq.4. 3}$$

$$V_{pore} = 49,5 \pm 6,22 \times 10^{-3} \text{mL}$$

Le volume de polluant introduit dans le sable est égal à 3 mL soit un taux de saturation de l'ordre de 6%. Le sable, l'eau et le mélange de polluants ont été mélangés au préalable dans un bécher puis les colonnes ont été remplies avec ce mélange. Un témoin du mélange sable/polluant a été extrait pour déterminer si des pertes de polluants par volatilisation ont été observées. Une récupération de 99% des polluants a été mesurée montrant ainsi à la fois l'absence de volatilisation, la reproductibilité analytique, mais aussi un pouvoir d'extraction proche de 100%.

II.3.1.1. Préparation des colonnes de sables pollués aux mélanges décane/menthol et décane/toluène

Une masse de 227 g de sable et un volume d'eau égal à 46,5 mL ont été introduits dans un bécher de 1 L. Un volume de 3 mL de la solution de polluant réalisé à 50 :50 (v/v) est ensuite ajouté au milieu. Le sable et le polluant sont mélangés rapidement afin d'obtenir une distribution du polluant dans toute la colonne. Le sable pollué introduit dans la colonne a été tassé puis une fois les colonnes remplies, elles ont été bouchées afin de garantir leur étanchéité.

II.3.1.1.a. Quantité décane/menthol

Le mélange décane/menthol a été ajouté en quantité inférieure à la saturation résiduelle afin d'éviter une mobilisation de la phase organique. En effet, la saturation est considérée comme résiduelle quand cette dernière est inférieure à 10%. Dans cette expérience, seul 6 % du volume de pore est constitué du mélange de polluants. Les quantités de polluants présents dans le milieu poreux sont présentées dans le Tableau 33.

Tableau 33. Quantité du mélange décane/menthol introduit dans les colonnes

	Volume (mL)	Densité	Masse (g)	Masse (g)/kg de sable sec
Décane	1,5	0,73	1,095	4,824
Menthol	1,5	0,903	1,355	5,967

II.3.1.1.b. Quantité décane/toluène

Comme pour le mélange décane/menthol, seul 6% du volume poreux contient le mélange des polluants. Les quantités des deux polluants au sein du milieu poreux sont présentées dans le Tableau 34.

Tableau 34. Quantité du mélange décane/toluène introduit dans les colonnes

	Volume (mL)	Densité	Masse (g)	Masse (g)/kg de sable sec
Décane	1,5	0,73	1,095	4,824
Toluène	1,5	0,8669	1,300	5,728

II.3.1.2. Préparation des colonnes de sables pollués au mélanges benzène/toluène/o-xylène

Le protocole décrit dans la partie II.3.1.1. a été appliqué. Une étape a été ajoutée (Tableau 35). Pour éviter la volatilisation du benzène, le mélange de sable et d'eau ainsi que la solution de polluants (50 :50 :50) (v/v/v) ont été placés au frigo. Le volume de 3 mL de polluants a été introduit à froid dans le mélange sable/eau. Les colonnes ont ensuite été remplies le plus rapidement possible afin de s'affranchir au maximum du phénomène de volatilisation du benzène et du toluène.

Tableau 35. Quantité du mélange BTX introduit dans les colonnes

	Volume (mL)	Densité	Masse (g)	Masse (g)/kg de sable sec
Benzène	1	0,88	0,88	5,79
Toluène	1	0,87	0,87	5,73
O-xylène	1	0,88	0,88	5,82

II.3.1.3. Protocole de préparation de colonnes sable/argile polluées aux BTX

II.3.1.3.a. Sable/Argile (90/10)

Le volume de pore correspondant au mélange de sable/argile (90/10) a été calculé, il est égal à 57 mL. Un volume de 3 mL de solution du mélange benzène/toluène/o-xylène à 50 :50 :50 (v/v/v), soit une saturation en polluant égale à 5%, a été ajouté à froid (0 °C) pour éviter la volatilisation du benzène. Les quantités de chaque polluant sont présentées dans le Tableau 36.

Tableau 36. Quantité du mélange BTX introduit dans les colonnes sable/argile (90/10)

	Volume (mL)	Masse (g)/kg de sable et d'argile sec
Benzène	1	4,09
Toluène	1	4,04
O-xylène	1	4,10

II.3.1.3.b. Sable/Argile (80/20)

Le volume de pore correspondant au mélange de sable/argile (90/10) a été calculé, il est égal à 53 mL. Un volume de 3 mL de solution du mélange benzène/toluène/o-xylène à 50 :50 :50 (v/v/v), soit une saturation en polluant égale à 5,7 %, a été ajouté à froid pour éviter la volatilisation du benzène. Les quantités de chaque polluant sont présentées dans le Tableau 37.

Tableau 37. Quantité du mélange BTX introduit dans les colonnes sable/argile (80/20)

	Volume	Masse (g)/kg de sable et d'argile sec
Benzène	1	3,90
Toluène	1	3,85
O-xylène	1	3,91

II.3.2. Démontage des colonnes

Cette dernière étape permet de récupérer les composants qui n'ont pas été dégradés pendant le traitement. Pour cela, la totalité du sable contenu dans la colonne a été placée dans un bécher puis a été bien mélangée. La boîte à gants a été utilisée pour limiter les risques liés à la volatilisation du mélange de polluants.

II.3.3. Extraction des polluants

Une masse de sable homogénéisé, au préalable pesée, a été prélevée en triplicat dans un flacon de 75 mL. Ces derniers ont été ensuite placés sous agitation pendant 24 h puis placés à décanter quelques heures. Un volume de 2 mL de surnageant a été prélevé puis analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Comme signalé précédemment le taux de récupération avec le menthanol a été testé à l'aide de témoins et montre un rendement d'extraction proche de 100 % et 95% en présence de tensio-actif.

L'analyse des polluants a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse en mode liquide suivant le protocole cité en Chapitre 2. III.1.

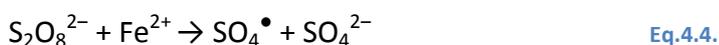
II.4. Mise en place des traitements

II.4.1. Traitement au persulfate activé au Fer(II)

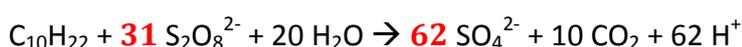
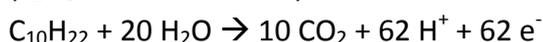
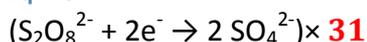
II.4.1.1. Stœchiométrie sur le mélange décane/menthol

Les réactions d'oxydation entre le persulfate et le mélange décane/menthol sont décrites dans les équations stœchiométriques (Eq.4. 5 et Eq.4. 6.). Les quantités nécessaires suivant la stœchiométrie sont présentées dans le Tableau 38.

Les stœchiométries décrites ci-dessous ne considèrent que les réactions finales sans intermédiaires de type radicalaire. Cependant, la présence de Fer(II) permet la production de radicaux sulfates (Eq.4.4) qui sont des oxydants très puissants permettant une dégradation des polluants plus importante (Block *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2005; Liang, Huang, *et al.*, 2008; Nadim *et al.*, 2006).



Eq.4. 5.



Eq.4. 6.

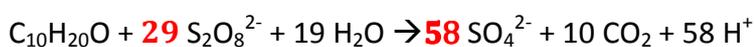
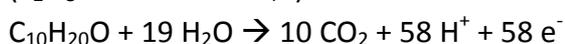
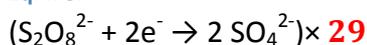


Tableau 38. Stœchiométrie des réactions d'oxydo-réduction du persulfate sur le mélange décane/menthol

$$\text{C}_{10}\text{H}_{22} + 60 \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 39 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 20 \text{CO}_2 + 120 \text{SO}_4^{2-} + 120 \text{H}^+$$

	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$		
Quantité de matière initiale (mmol)	16,394	16,394* 60	0
Masse oxydants limitant (g)		234	14,4
			86,6

En prenant en considération uniquement la réaction d'oxydo-réduction entre le persulfate et le mélange décane menthol, 234 g de persulfate de sodium sont nécessaires pour une dégradation complète du mélange.

II.4.1.2. Protocole avec une injection/semaine

La solution injectée dans les colonnes est saturée en persulfate soit une concentration de 550 g/L. Concernant la quantité de Fer (II), le ratio molaire Persulfate/Fer doit être de 20. Ce qui donne une concentration en Fer (II) de 30 g/L. La solution a été préparée juste avant le début de l'expérience, car le Fer (II) est rapidement dégradé en Fer(III). La solution de persulfate et de Fer (II) a été injectée à un débit proche de 1 mL/min. Le volume total injecté par semaine correspond à deux volumes de pores. Un timer a été installé sur la pompe péristaltique afin d'injecter la solution durant 15 min suivies de 45 min de pause toutes les heures et cela pendant une durée totale de 6 h (Figure 36). Le débit a ensuite été stoppé pendant une semaine afin de laisser l'oxydant agir. L'injection a été réitérée la semaine suivante selon les mêmes modalités. Au total, quatre injections de persulfate de sodium ont été réalisées sur une durée de 1 mois de traitement. Lors de chaque ajout d'oxydant, la solution en sortie a été conservée et les éventuels polluants ont été solubilisés, extraits et analysés en chromatographie gazeuse.

II.4.1.3. Protocole d'injection avec une injection par mois

Le protocole d'injection (II.4.1) a été mis en place dans cette deuxième série d'expérience. L'injection de persulfate activé au Fer(II) a été réalisée une fois par mois sur une durée totale de traitement de 2 mois. Au total, deux injections de persulfate de sodium activé au Fer (II) ont été réalisées (Tableau 39 et Figure 36). Lors de chaque administration d'oxydant, la

solution en sortie a été conservée et les éventuels polluants ont été solubilisés, extraits et analysés en chromatographie gazeuse.

Tableau 39. Protocoles d'injection du persulfate de sodium activé au fer(II)

Colonne Persulfate	Concentration Persulfate (g/L)	Durée du traitement	Nombre d'injection	Nombre Volume de pore/injection	Volume de pore total injecté	Masse $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ limitante (g)	Masse $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ totale injecté (g)
1ere expérience	550	1 mois	4	2	8	234	217,8
2ème expérience		2 mois	2	2	4		108,9

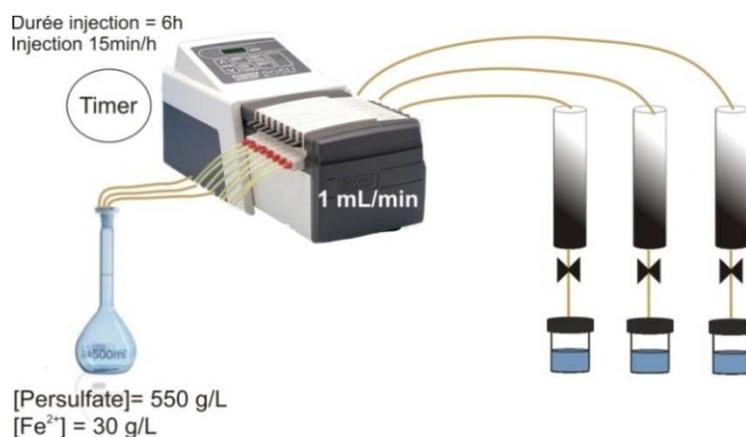


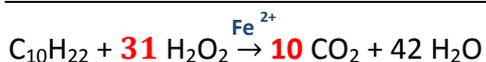
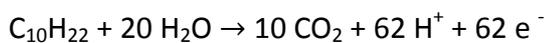
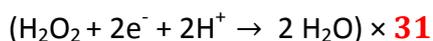
Figure 36. Schéma expérimental de l'oxydation de persulfate activé au fer(II) sur colonne

II.4.2. Réactif de Fenton

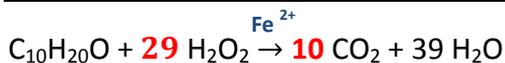
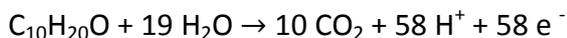
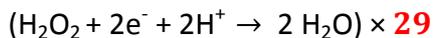
II.4.2.1. Stœchiométrie sur le mélange décane/menthol

Les équations mettant en jeu le réactif de Fenton et le mélange décane/menthol sont décrites ci-dessous (Eq.4.7 et Eq.4. 8). Dans ces équations, nous ne prenons pas en compte la présence des radicaux formés.

Eq.4.7.



Eq.4. 8.



En prenant en considération uniquement la réaction d'oxydo-réduction du peroxyde d'hydrogène et du mélange décane menthol, 33,5 g de peroxyde d'hydrogène sont nécessaires pour dégrader complètement le mélange (Tableau 40). De nombreuses études ont montré une plus grande efficacité du réactif de Fenton lorsque ce dernier est utilisé à forte concentration (Miller *et al.*, 1996; Kakarla & Watts 1997; Watts & Stanton 1999; Watts & Teel 2005). La quantité de peroxyde d'hydrogène a été introduite en excès dans les colonnes, avec un ratio molaire oxydant/polluant égal à 78.

Tableau 40. Stœchiométrie des réactions d'oxydo-réduction du réactif de Fenton sur le mélange décane/menthol

	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	+ 60 H_2O_2	→	20 CO_2 Fe^{2+}	+ 81 H_2O
Quantité de matière (mmol)	16,394	$16,394 \times 41$			
Masse réactifs/produits (g)		33,5			14,4

II.4.2.2. Protocole d'injection en créneau long

La solution de Fenton a été injectée à une concentration de 63 g/L. La solution de sulfate de Fer (II) quant à elle, a été ajoutée de manière à avoir un ratio massique $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{Fer(II)}$ égal à 20, soit une concentration de 3,15 g/L. L'injection a été effectuée tous les jours pendant 7 j. La solution de fer a été injectée indépendamment de la solution de peroxyde d'hydrogène, car la réaction de catalyse est très rapide. L'opération de traitement a commencé par 15 min d'injection de la solution de fer suivie de l'injection de la solution de peroxyde pendant 15 min, puis le système a été arrêté pendant 30 min. L'opération a été répétée 3 fois pour une durée de traitement de 3 h par jour (Figure 37). Ainsi, deux volumes de pores d'oxydants ont été injectés par jour. Les solutions en sortie des colonnes ont été extraites à l'hexane, puis analysées par chromatographie en phase gazeuse. Des sacs Tedlar ont été également placés sur les colonnes afin de piéger les gaz produits par la réaction d'oxydation. Un volume de 500 μL a

été récupéré à la seringue puis analysé par chromatographie en phase gazeuse.

II.4.2.3. Protocole d'injection en créneau court

Dans cette seconde expérience, les mêmes concentrations en oxydants que celles utilisées dans le protocole précédent (II.4.2.2) ont été utilisées. L'opération de traitement a commencé par 3 min d'injection de la solution de fer suivie de l'injection de la solution de peroxyde pendant 3 min, puis le système a été arrêté pendant 9 min. L'opération a été répétée 12 fois pour une durée de traitement de 3 h par jour. Comme pour la première expérience, deux volumes de pores d'oxydants ont été injectés par jour (Tableau 41 et Figure 37). Les solutions et les gaz ont été analysés comme précédemment.

Tableau 41. Protocoles d'injection du réactif de Fenton

	Concentration (g/L)	Nombre d'injections	Nombre Volume de pore/injection	Masse totale H ₂ O ₂ injectée (g)	Masse H ₂ O ₂ limitante (g)
H ₂ O ₂	63	7	2	43,66	33,5
Fe ₂ SO ₄	3,15	7	2	2,18	

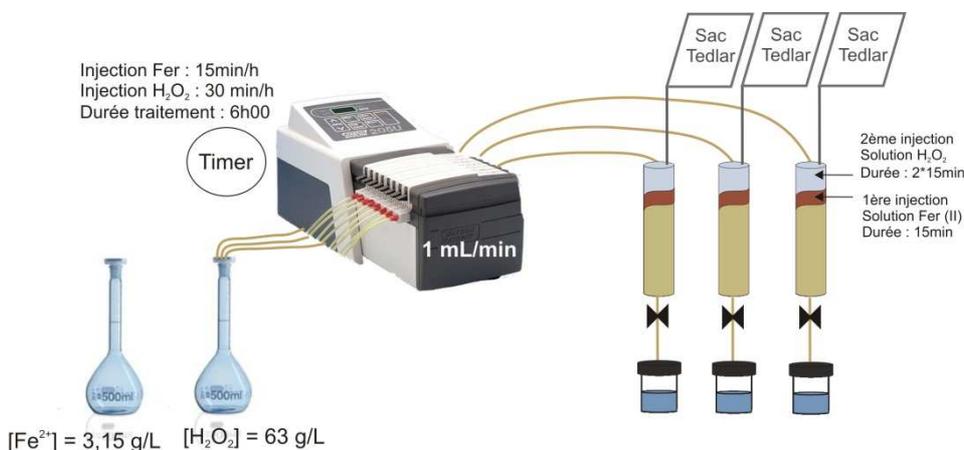


Figure 37. Schéma expérimental de l'injection du réactif de Fenton sur colonnes

II.4.3. Injection de tensio-actifs

II.4.3.1. Injection de polysorbate 80 ou Tween 80 sur le mélange décane/menthol

Dans cette expérience, la solution de Tween 80 a été injectée à une concentration de 150 mg/L soit 10 CMC (Guerin & Jones 1988). Cette solution a été injectée 15 min par heure pendant 6 h consécutives et cela tous les jours pendant une durée totale de 20 j (Figure 38). Les solutions en sortie des colonnes ont été extraites à l'hexane. Afin d'améliorer la séparation de la phase organique et de la phase aqueuse, un volume de 2

mL d'éthanol a été ajouté. La phase organique récupérée a été analysée en chromatographie gazeuse par injection liquide.

Le Tableau 42 et la Figure 38 décrivent les protocoles d'injection du Tween 80.

Tableau 42. Protocole d'injection du Tween 80 sur le mélange décane/toluène

	Concentration Tensio-actif (g/L)	Nombre d'injections	Volume pore injecté/jour	Quantité totale de tensio-actif injectée (g)
Tween 80	0,15	20	2	0,297

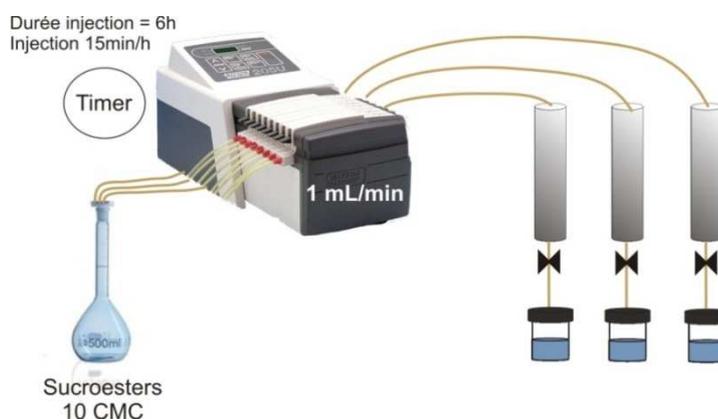


Figure 38. Schéma expérimental de l'injection de tensio-actifs sur colonnes

II.4.3.2. Injection de Tween 80 sur le mélange décane/toluène

Cette expérience a été menée sous hotte. La solution de Tween 80 a été injectée à une concentration de 150 mg/L soit 10 CMC. L'injection a été effectuée 15 min par heure pendant 6 h consécutives. La durée totale du traitement a été de 20 j (Tableau 42 et Figure 38). Les solutions de sortie ont été recueillies dans des flacons étanches afin de limiter la volatilisation du toluène. Un volume de 5 mL d'éthanol a été ajouté pour permettre la déstabilisation des micelles et ainsi permettre la solubilisation du toluène dans le milieu aqueux. Un volume 2 mL de la solution traitée à l'éthanol a été introduit dans un flacon de 12 mL et a été analysé en chromatographie gazeuse en mode Head-space.

II.4.4. Sparging

Dans le cas du sparging, le traitement a duré 7 j. Un volume de 90 mL d'air par jour soit 2 volume de pores par jour a été introduit dans les colonnes polluées avec le mélange décane/menthol et dans les colonnes polluées avec le mélange BTX. L'air a été injecté à un débit de 1 mL/min pendant 90 min à l'aide d'un pousse seringue. Des sacs Tedlar ont été placés sur les

colonnes afin de piéger les gaz volatilisés lors du traitement (Figure 39). Un volume de 500 μL de gaz a été récupéré dans les sacs, à l'aide d'une seringue étanche au gaz, puis analysé par chromatographie en phase gazeuse.

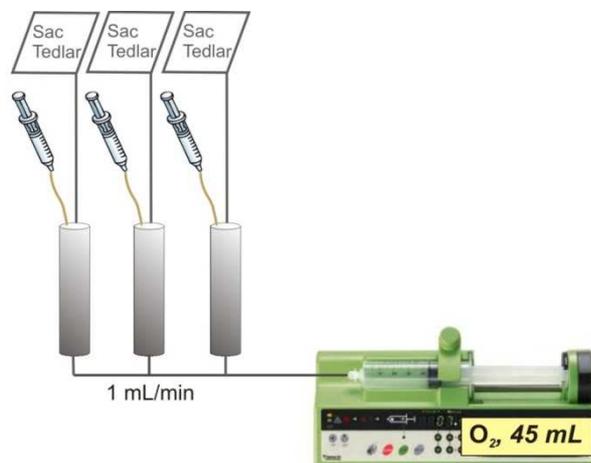


Figure 39 : schéma expérimental de l'injection d'air ou sparging

II.4.5. Oxydation à l'ozone

II.4.5.1. Stœchiométrie

L'ozone permet une réaction d'oxydo-réduction mais également la production de composés radicalaire (radicaux hydroxyles) qui permettent une dégradation plus rapide des polluants. L'équation de formation des radicaux est décrite dans l'équation (Eq.4. 9).

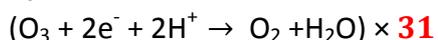


Les bilans stœchiométriques ont été déterminés à partir des réactions d'oxydo-réduction sans prendre en compte la formation des radicaux hydroxyles (Eq.1. 20).

II.4.5.1.a. Mélange décane/menthol

Les équations d'oxydo-réduction de l'ozone sur le mélange décane/menthol sans l'intervention des radicaux sont décrites ci-dessous dans les équations Eq.4. 10 et Eq.4. 11. Les quantités nécessaires pour dégrader le mélange décane/menthol par la voie classique d'oxydo-réduction sont décrites dans le Tableau 43.

Eq.4. 10.



Eq.4. 11.

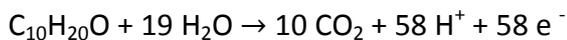
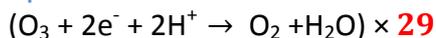


Tableau 43. Stœchiométrie des réactions d'oxydo-réduction de l'ozone sur le mélange décane/menthol

	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	+ 60 O_3	→	20 CO_2	+ 60 O_2	+ 21 H_2O	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$
Quantité de matière (mmol)	16,394	16,394 × 60					
Masse réactifs/produits (g)		47,2		14,4		31,5	

II.4.5.1.b. Mélange BTX

Les équations d'oxydo-réduction de l'ozone sur le mélange décane/menthol sont décrites ci-dessous dans les équations Eq.3. 13, Eq.3. 14, Eq.3. 15. Les quantités d'ozone nécessaire pour dégrader le mélange de BTX par la voie classique d'oxydoréduction sont décrites dans le Tableau 44.

Tableau 44. Stœchiométrie des réactions d'oxydo-réduction de l'ozone sur le mélange BTX

	C_6H_6	+ 15 O_3	→	15 O_2	+ 6 CO_2	+ 3 H_2O
	C_7H_8	+ 18 O_3	→	18 O_2	+ 7 CO_2	+ 4 H_2O
	C_8H_{10}	+ 21 O_3	→	21 O_2	+ 8 CO_2	+ 5 H_2O
Quantité de matière (mmol)	29,732	29,732 × 54				
Masse réactifs/produits (g)		77		51,4		27,5

II.4.5.2. Injection ozone

Le traitement a été établi sur 7 j et chaque administration de produit dans les colonnes (décane/menthol et BTX) dure 15 min. Le générateur d'ozone a été directement relié à la colonne. Le débit d'injection est de l'ordre de 60 ml/min. Lors de la première injection, l'eau poussée par l'injection du gaz, a été recueillie dans une seringue en verre puis a été directement introduite dans des flacons Head-space de 12 mL et analysée en

chromatographie gazeuse en mode Head-Space. Les jours suivants, des sacs Tedlar ont été placés sur les colonnes afin de piéger les gaz produits par la réaction d'oxydation (Figure 40). Un volume de 500 μL de gaz est récupéré dans les sacs puis analysé par chromatographie en phase gazeuse. Les quantités d'ozone injectées lors de cette expérience sont répertoriées dans le Tableau 45. La quantité d'ozone injectée est inférieure à la stœchiométrie pour les deux expériences afin de mettre en évidence les espèces chimiques les plus réactives.

Tableau 45. Protocole d'injection de l'ozone sur les mélanges décane/menthol et BTX

Colonne Persulfate	Production O_3 ozonateur (g/min)	Durée du traitement	Nombre d'injection	Nombre Volume de pore/injection	Masse O_3 limitante (g)	Masse O_3 totale injecté (g)
Mélange Décane/menthol	0,2	7 jours	7	18	32	21
Mélange BTX					77	

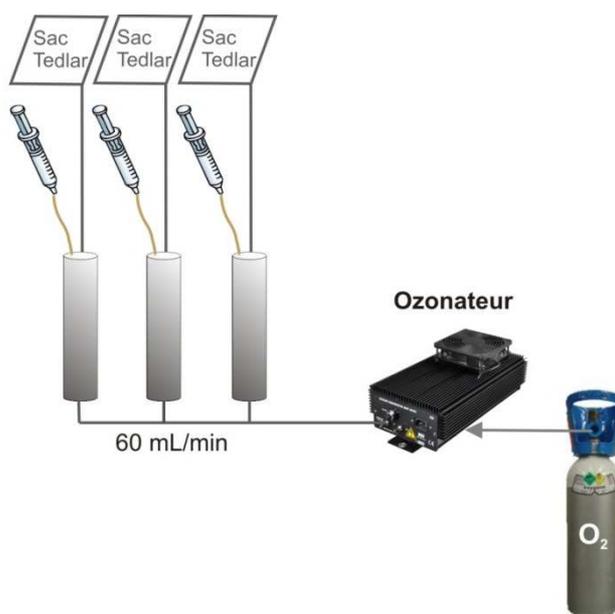


Figure 40 : schéma expérimental de l'injection d'ozone

II.4.6. *Traitement thermique*

Cette technique a été mise en place pendant 7 j sur le mélange décane/menthol ainsi que sur un mélange benzène/toluène/o-xylène (BTX). Les colonnes ont été placées dans une étuve chauffée à 80 °C durant toute la durée du traitement. Des sacs Tedlar ont été connectés aux colonnes afin de récupérer et d'analyser en chromatographie gazeuse, les éventuels gaz volatilisés (Figure 41).

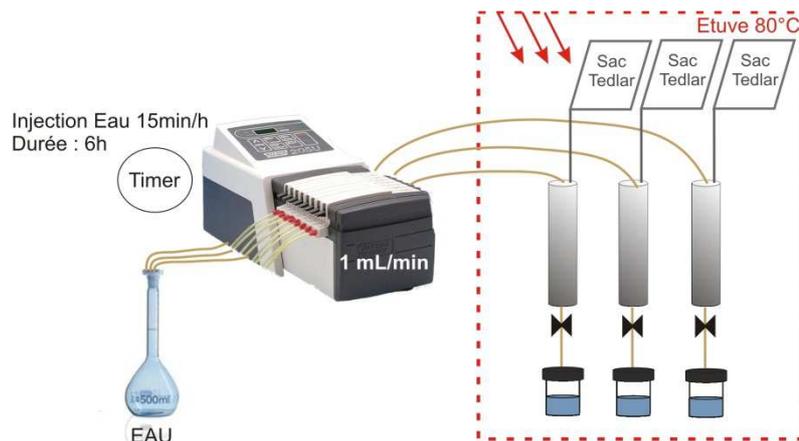


Figure 41 : schéma expérimental du traitement thermique

Le Tableau 46 présente un récapitulatif des traitements appliqués sur les colonnes.

Tableau 46. Ensemble des traitements appliqués sur les colonnes selon le type de polluants à traiter

Traitement	Type	Mélange de polluants	Concentrations agents	Volume	Fréquence d'injection
Oxydation	Persulfate activé au fer(II)	Décane/menthol	[Na ₂ S ₂ O ₈] = 550 g/L [FeSO ₄ ²⁻] = 27,8 g/L	8 VP*	1/semaine
Oxydation	Fenton créneaux long	Décane/menthol	[H ₂ O ₂] = 63 g/L [FeSO ₄ ²⁻] = 3,15 g/L	14 VP	2 VP/jour
Oxydation	Fenton créneaux court	Décane/menthol		4 VP	1/Mois
Oxydation	Ozone	Décane/menthol BTX	10,5 g	130 VP	continue
Tensio-actif	Tween 80	Décane/menthol Décane/toluene	10 CMC	40 VP	2 VP/jour
Sparging	Air	Décane/menthol BTX		14 VP	2 VP/jour
Traitement thermique	Sable	Décane/menthol			
	Sable	BTX			
	Sable + 10 % d'argile	BTX			
	Sable + 10 % d'argile	BTX			

III. Résultats et Discussion

III.1. Oxydation chimique *in-situ*

III.1.1. Persulfate activé au Fer(II)

III.1.2. 1^{ère} Expérience – 1 injection/semaine

Après un mois de traitement avec une injection de persulfate activé au fer(II) à 550 g/L par semaine, le décane a été peu dégradé (10% de rendement d'élimination). Le menthol, quant à lui, a été éliminé à 95% (Figure 42).

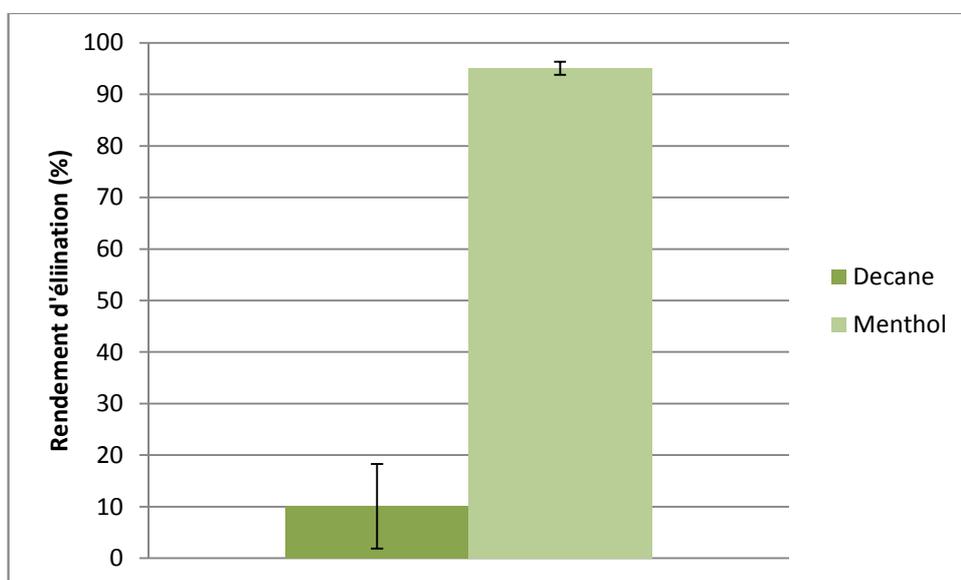


Figure 42. Rendement d'élimination du mélange décane/menthol après un mois d'injection du persulfate activé au fer(II)

Dans cette première expérience, la quantité d'oxydant introduit est supérieure, d'un facteur 1,35, à la quantité limitante régissant l'oxydo-réduction du persulfate sur le mélange décane/menthol. D'après l'étude cinétique réalisée dans le Chapitre 3. III.2.2.1, le décane est dégradé à 100% après 9 j de traitement dans les conditions du batch. Dans notre cas, le temps entre deux injections est d'une semaine ce qui implique un temps plus court pour dégrader le décane. L'étude cinétique réalisée sur le menthol a mis en évidence l'élimination totale de ce polluant en une journée. Killian *et al.*, 2007, ont mis en évidence l'influence de la solubilité des polluants sur la cinétique d'oxydation par le persulfate. En effet, la réaction d'oxydation du persulfate a lieu principalement en phase aqueuse où les polluants solubles sont accessibles. Les radicaux sulfates produits possèdent une cinétique rapide et sont plus stable que les radicaux hydroxyles, permettant leurs transport sur de plus grande distance (Block

et al., 2004). La cinétique rapide de dégradation du menthol peut être expliquée par l'action des radicaux sulfates. A contrario, la cinétique de dégradation plus lente du décane peut être due à la consommation des radicaux sulfates par les polluants solubles. Ainsi, le décane semble être oxydé par la voie classique d'oxydo-réduction du persulfate.

III.1.2.1. 2ème expérience – injections 1/mois

Les rendements d'élimination du décane et du menthol après traitement au persulfate activé au Fer(II) sont présentés dans le graphique ci-dessous. Après deux mois de traitement, le rendement d'élimination décane est supérieur à 50% et celui du menthol est supérieur à 90% (Figure 43).

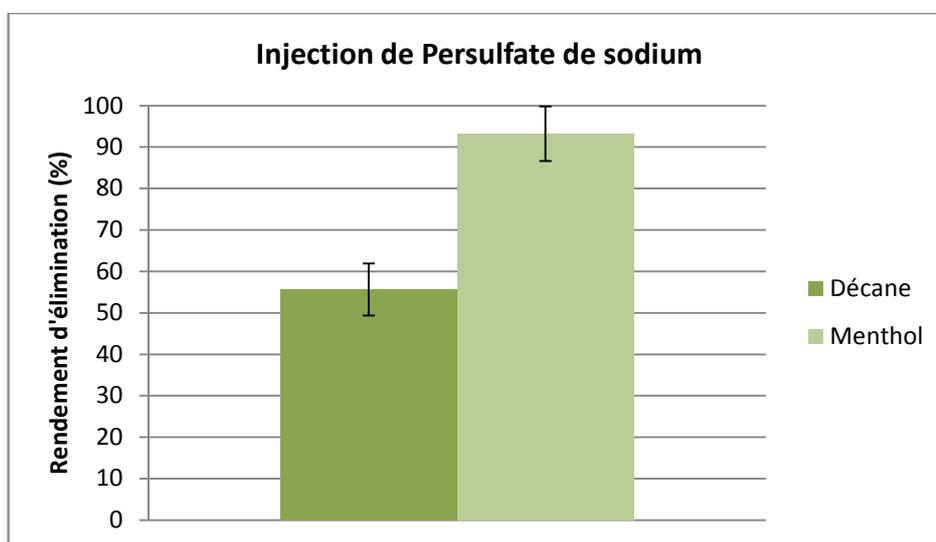


Figure 43. Rendement d'élimination du mélange décane/menthol après deux mois d'injection de persulfate activé au fer(II)

Le composé le plus mobile, le menthol, est plus facilement dégradé que le décane. Cependant, seules deux injections de persulfate ont été réalisées sur cette expérience. Ainsi, la masse de persulfate injectée correspond à 70 % de la masse limitante régissant la réaction classique d'oxydo-réduction du persulfate sur le mélange décane/menthol. Dans cette seconde expérience le temps de contact polluant/oxydant a été rallongé de 1 mois contre une semaine dans la première expérience. L'oxydation du décane par la voie classique nécessite un temps de contact polluant/oxydant important (Crimi & Taylor 2007) expliquant un rendement d'élimination plus important du décane dans cette seconde expérience. La diminution du rendement d'élimination du menthol peut être expliquée par la quantité de persulfate introduite plus faible que dans la première expérience, provoquant une compétition entre l'oxydation du décane et du menthol.

III.1.3. Réactif de Fenton

III.1.3.1. Injection en créneau long

Après 7 j de traitement au réactif de Fenton, le rendement d'élimination du décane est nul. En revanche, le rendement d'élimination du menthol est supérieur à 80% (Figure 44). On observe ainsi une efficacité plus faible du réactif de Fenton par rapport au persulfate activé au fer(II). En effet, le rendement d'élimination du menthol après traitement au Fenton est inférieur à celui obtenu après traitement au persulfate activé au fer(II). On a donc une diminution de l'efficacité de ce traitement en écoulement dynamique, vis-à-vis des expériences réalisées en réacteurs fermés. Ce phénomène peut être dû au mode d'injection du réactif de Fenton. Le réactif de Fenton est un mélange entre une solution de peroxyde d'hydrogène et une solution de sulfate de Fer(II). Ce mélange étant très réactif et très peu rémanent, le mélange ne peut pas se faire en amont de l'injection, mais en injectant successivement les deux solutions dans la colonne. Dans cette première expérience, la solution de Fer(II) a été injectée pendant 15 min précédant l'injection de la solution de peroxyde pendant 15 min, jusqu'à injection de deux volumes de pore du mélange des deux solutions. La surface de contact obtenue entre les deux composés lors de cette expérience est faible. Ce qui a du entrainer une production incomplète du réactif de Fenton à partir de ses composants (Figure 45) (Chen *et al.*, 2001).

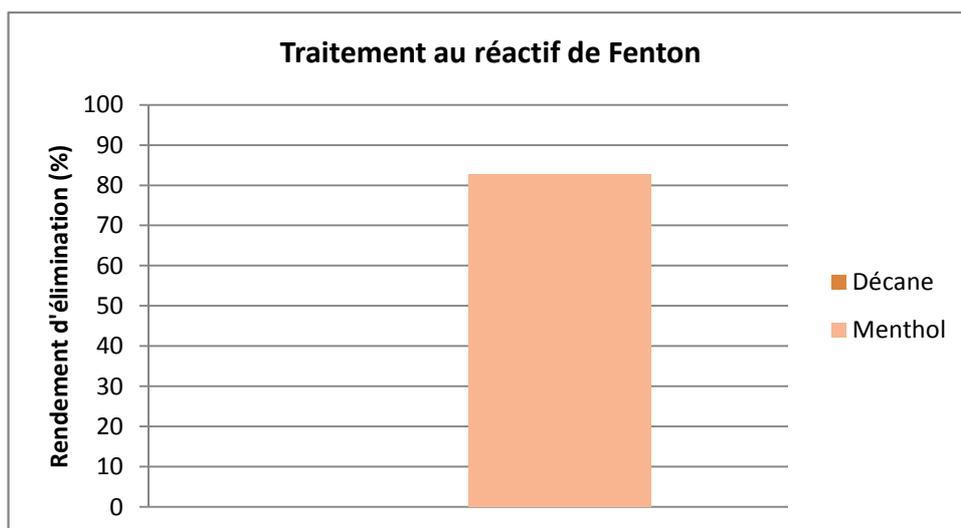


Figure 44. Rendement d'élimination du mélange décane/menthol après injection du réactif de Fenton en créneau long

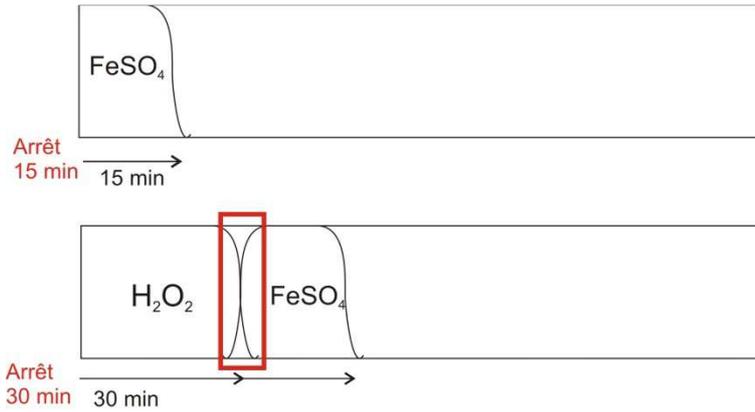


Figure 45. Schéma expérimental de l'injection du réactif de Fenton en créneau long

III.1.3.2. Injection en créneau court

Afin de déterminer si le mode d'injection est responsable des faibles rendements obtenus lors de ce premier traitement, une 2^{ème} expérience a été menée. La solution de Fer(II) a été injectée pendant 3 min puis l'injection de la solution de peroxyde a suivi pendant 3 min jusqu'à injecter deux volumes de pore du mélange par jour pendant 7 j (Figure 46).

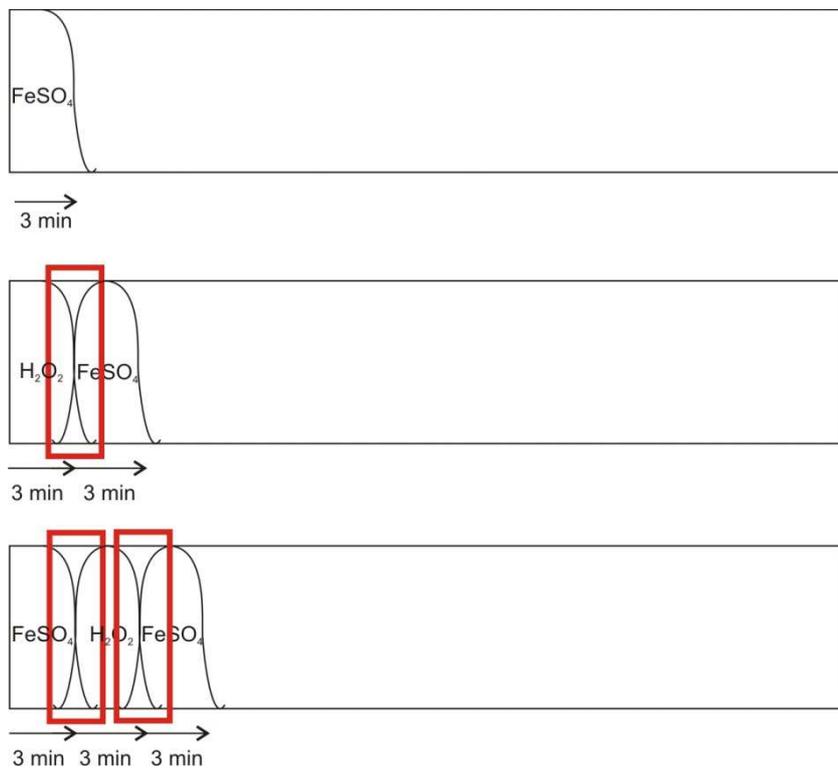


Figure 46. Schéma expérimental de l'injection du réactif de Fenton en créneau court

Le mode d'injection rapproché des deux solutions constituant le réactif de Fenton montre une augmentation des rendements d'élimination des deux polluants (Figure 47). En effet, après 7 j de traitement, le rendement d'élimination du décane est supérieur à 40% contre 0% lors du premier mode d'injection. En ce qui concerne le menthol, le rendement d'élimination est proche de 90% contre 80% lors du premier essai.

Ce mode d'injection a permis une surface de contact plus importante entre la solution de peroxyde d'hydrogène et la solution de sulfate de fer(II). Ainsi, la production du réactif de Fenton a été optimisée. Cependant, le persulfate de sodium reste plus efficace que le Fenton sur nos expériences. Une étude a comparé, sur réacteurs fermés, l'efficacité de ces deux oxydants dans les mêmes conditions (Crimi & Taylor 2007). Cette étude montre une meilleure efficacité du persulfate activé au fer(II) due à sa dégradation lente par rapport au réactif de Fenton. De plus, les radicaux hydroxyles sont nettement moins stables dans le temps que les radicaux sulfates (Block *et al.*, 2004). Le même phénomène a été montré sur les réacteurs fermés. En effet, les rendements d'élimination des composés du Diesel par le persulfate activé au fer(II) sont supérieurs à ceux obtenus après traitement au réactif de Fenton. Nous pouvons également constater, que dans la première expérience l'oxydant a été consommé uniquement par le polluant soluble. Dans la deuxième expérience, l'oxydant a été consommé par les deux polluants. Ce phénomène peut être expliqué par la présence de radicaux hydroxyles à l'interface décane/phase aqueuse due au mode d'injection rapproché.

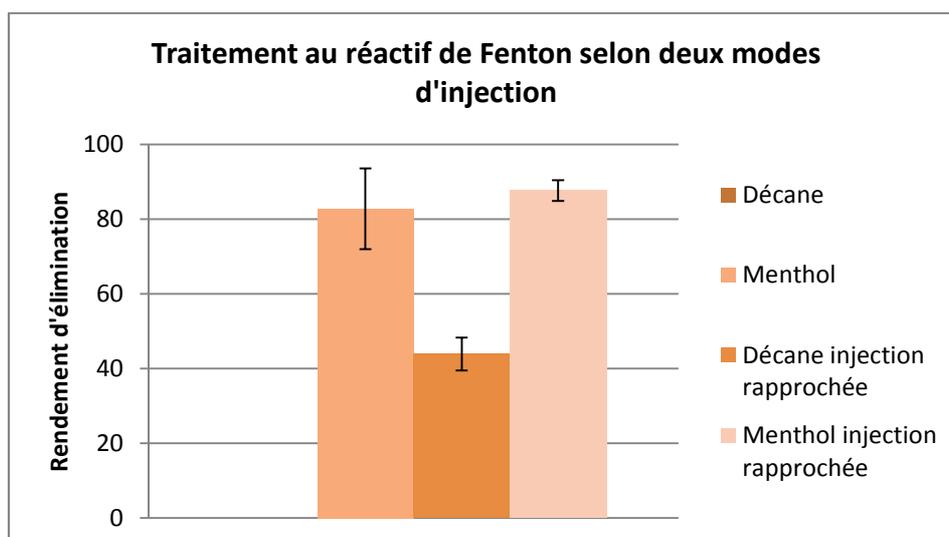


Figure 47. Rendements d'élimination du mélange décane/menthol par le réactif de Fenton en créneau long et court

III.1.4. Discussion

De nombreuses études menées sur l'oxydation chimique *in-situ* ont été réalisées en batch, cependant, très peu ont été réalisées sur des colonnes. Les études réalisées sur le persulfate et le peroxyde d'hydrogène mettent en évidence la formation des radicaux qui sont de puissants oxydants. Le Tableau 47 et la Figure 48 illustrent la comparaison de l'efficacité de ces deux oxydants. Cette comparaison a été effectuée en fonction des ratios oxydant/polluant utilisés. Les quantités d'oxydants utilisées sont très différentes entre le persulfate et le peroxyde d'hydrogène en raison de la masse molaire largement différente de ces deux oxydants.

En ce qui concerne les polluants autres que ceux étudiés dans nos colonnes, la Figure 48 montre que la dégradation de certains polluants est plus difficile. En effet, les rendements d'élimination des HAP, MTBE et des alcanes par oxydation sont nettement plus faibles. Ce comparatif montre aussi que seulement deux polluants sont éliminés à plus de 95% : le benzène et le TCE.

Tableau 47. Références bibliographiques sur l'oxydation chimique *in-situ* des polluants organiques par le persulfate et le peroxyde d'hydrogène en laboratoire

Référence	Polluant	concentration g/L	Oxydant	concentration (g/L)	ratio (g/g)	Rendement d'élimination (%)
(Lemaire <i>et al.</i> , 2013)	HAP	1,1	Fenton	70,4	64	5
	HAP	0,92	Fenton	70,4	77	3
	HAP	1	Fenton	70,4	70	20
	HAP	0,92	Persulf/H2O2	96	104	18
	HAP	1,1	Persulf/H2O2	96	87	12
	HAP	1	Persulf/H2O2	96	96	27
(Cajal-Marinosa <i>et al.</i> , 2012)	HAP	5,11	H2O2		25	64
(Piscitelli <i>et al.</i> , 2015)	HAP		NaPercarbo		30	53
	MTBE	0,006	H2O2	20	3333	39
	MTBE	0,03	H2O2	60	2000	40
(Liang <i>et al.</i> , 2011)	MTBE	2,00E-04	Persulfate/Fe	6	30000	85
	MTBE	2,00E-04	Persulfate/Fe	1	5000	20
	Benzene	3,00E-04	Persulfate/Fe	6	20000	99
	Benzene	3,00E-04	Persulfate/Fe	1	3333	60
	(Ravikumar & Gurol 1994)	PCP	0,13	H2O2	0,06	0,43
	PCP	0,13	H2O2	0,09	0,69	100
	PCP	0,13	Fenton	0,06	0,46	100
	TCE	0,15	H2O2	0,06	0,38	87
(Yeh <i>et al.</i> , 2003)	TCE NAPL	1,46E-03	H2O2	0,05	34,7	10
	TCE NAPL	1,46E-03	H2O2	0,05	34,7	42
	TCE NAPL	1,46E-03	H2O2	0,05	34,7	78
Cette étude	Decane	1,08	Persulfate/Fe	115,6	107,0	55
	Decane	1,08	Fenton	43,6	40,4	44
	Decane	1,08	Ozone	10,5	9,7	49
	Menthol	1,32	Persulfate/Fe	115,6	87,6	93
	Menthol	1,32	Fenton	43,6	33,0	88

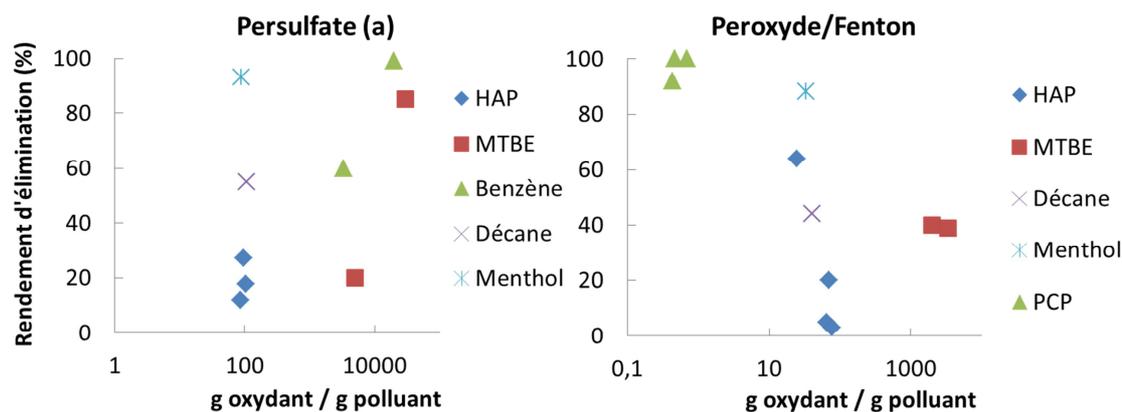


Figure 48. Rendement d'élimination après traitement par ISCO (a : persulfate, b : peroxyde d'hydrogène/Fenton) pour différents polluants, selon le ratio oxydant/polluant utilisé (données du Tableau 47).

Le réactif de Fenton est un oxydant nettement moins cher que le persulfate. Cependant, il est nettement plus difficile à mettre en œuvre sur site. En effet, cet oxydant est très exothermique et peut être explosif. De plus, les radicaux hydroxyles possèdent un temps de demi-vie très court, ils sont très vite décomposés (Watts & Teel 2005; Watts *et al.*, 2000). Si le peroxyde d'hydrogène et le sulfate de fer(II) sont mélangés avant l'injection, les radicaux hydroxyles sont susceptibles d'être décomposés avant d'atteindre la zone à traiter. Ainsi, le peroxyde d'hydrogène et la solution de sulfate de fer(II) sont en général injectés en créneaux. Les expériences réalisées sur les colonnes polluées au mélange décane/menthol ont mis en évidence l'efficacité du mode d'injection des deux solutions en créneaux courts. Afin de s'affranchir de ces problèmes d'injection, de nombreuses études ont été réalisées en injectant le peroxyde d'hydrogène dans un sol contenant naturellement du fer(II) sous forme d'oxyde de fer, ce qu'on appelle également le Fenton-like ou Fenton modifié (Bissey *et al.*, 2006; Voelker & Sulzberger 1996; Doocey & Sharratt 2004; Bogan & Trbovic 2003; Usman *et al.*, 2012b). Yeh *et al.*, (2003) ont montré que 2% de fer sous forme extractible à l'hydroxylamine, présent naturellement dans les sols, permettent d'activer le peroxyde d'hydrogène. D'autres études ont été réalisées sur l'ajout de produit permettant la stabilisation des radicaux hydroxyles dans le milieu poreux. Watts *et al.*, (2007) ont montrés que l'ajout de phytate permet de stabiliser les radicaux hydroxyles. En effet, les phytates sont des composés phosphorés qui se lient, entre autre, au fer présent dans le sol.

Le persulfate, quant à lui, est un oxydant persistant dans le sol mais requiert des concentrations plus élevées que le réactif de Fenton pour traiter la même quantité de polluants. La cinétique de dégradation du

persulfate étudié dans la partie III.4. est lente. Les expériences réalisées sur les colonnes montrent elles aussi une cinétique de réaction lente. En effet, on obtient de meilleurs rendements d'élimination lors de l'injection mensuelle que lors de l'injection par semaine. Les rendements d'élimination du menthol et du décane après traitement au persulfate selon les deux modes d'injections sont plus élevés que les rendements d'élimination obtenus après traitement au réactif de Fenton.

Ce comparatif montre également que lors de l'injection d'oxydants, les polluants solubles et aromatiques sont plus facilement en contact avec l'oxydant et donc sont dégradés plus facilement. L'étude réalisée sur le mélange décane/menthol a montré pour les deux oxydants une meilleure élimination du menthol. Il en est de même sur les expériences réalisées sur les réacteurs fermés. En effet, les composés monoaromatiques (BTX) présentent des rendements supérieurs aux rendements d'élimination des composés du Diesel.

L'emploi d'oxydant en quantités élevées peut permettre d'optimiser l'efficacité de cette technique. Lemaire *et al.*, (2011) a mis en évidence dans une étude réalisée en réacteurs fermés, une élimination optimale des BTEX avec un ratio molaire de persulfate/BTEX égale à 100. Pour le réactif de Fenton, De Souza e Silva *et al.*, (2009), ont montré une élimination optimale de HAP en utilisant un ratio réactif de Fenton/polluant égal à 33. L'étude réalisée sur l'oxydation des BTX a été effectuée avec un ratio réactif de Fenton/oxydant égal à 14 et a permis l'élimination totale de ces polluants.

III.2. Injection de tensio-actif

III.2.1. Lavage au Tween 80

III.2.1.1. Etude de la solubilité des polluants en présence de Tween 80

Afin de déterminer les propriétés du tensio-actif, une étude a été réalisée en réacteurs fermés afin de montrer la solubilisation des deux polluants solubles utilisés : le toluène et le menthol, en présence de Tween 80 injecté à un débit de 0,45 mL/min (Figure 49). Nous pouvons voir que pour le menthol, la présence de Tween 80 n'a pas d'influence sur sa solubilité, qui reste proche de 500 mg/L. A contrario, en présence du tensio-actif, la solubilité du toluène augmente jusqu'à atteindre 1266 mg/L soit 2,3 fois sa solubilité dans l'eau à 25 °C. Une étude a également montré le potentiel de solubilisation de plusieurs tensio-actifs du type polysorbate, et a montré la capacité du Tween 80 à solubiliser le toluène (Lee *et al.*, 2005). En effet, la

résonance des électrons π dans la molécule du toluène facilite les liaisons faibles avec la tête hydrophile du tensio-actif et favorise ainsi la solubilisation du toluène au sein des micelles (Hunter *et al.*, 2009).

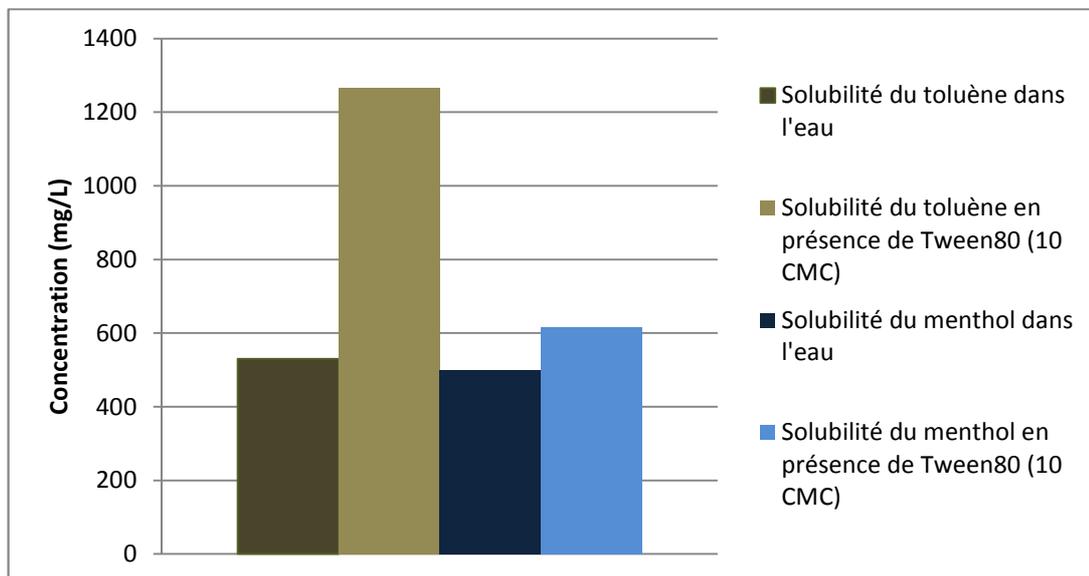


Figure 49. Concentration en polluants (mg/L) en présence ou non de Tween 80

III.2.1.2. Lavage sur colonne polluées au décane/menthol

La première expérience a été réalisée sur le mélange décane/menthol. Après 20 j de traitement, 30% de menthol a été éliminé et 0% de décane (Figure 50). La récupération du menthol dans les solutions extractantes, correspond à l'extraction finale de la colonne. En effet, dans le cas de ce tensio-actif, la déstabilisation des micelles a été effectuée en ajoutant de l'éthanol dans notre milieu. Le Tween 80 possède une forte solubilité dans l'éthanol induisant la rupture des micelles et la solubilisation des polluants dans notre solvant d'extraction. Les faibles rendements obtenus sont en corrélation avec l'étude réalisée au préalable sur la faible capacité du Tween 80 à solubiliser le menthol.

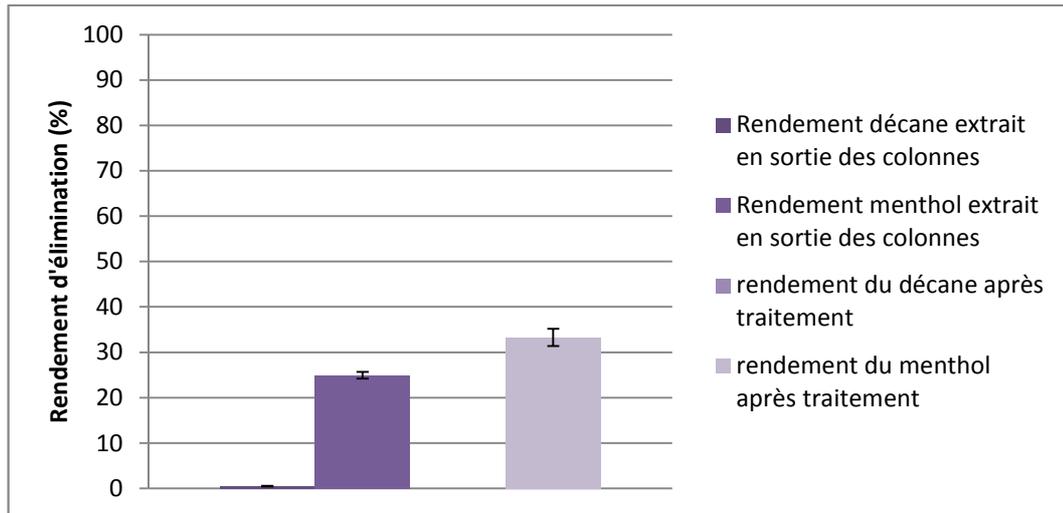


Figure 50. Rendement d'élimination du mélange décane/menthol après lavage au Tween 80

Les valeurs de la solubilité théorique d'un polluant dans un mélange en présence de Tween 80 peuvent être calculées à partir de la loi de Raoult selon l'équation Eq.4. 12:

$$C_{seq} = C_{s,TA} \times X_i \quad \text{Eq.4. 12.}$$

Où C_{seq} représente la solubilité théorique (g/L) du polluant dans le mélange, $C_{s,TA}$ correspond à la solubilité du polluant pur (g/L) en présence de tensio-actif et X_i représente la fraction molaire du mélange.

A partir de la valeur de la solubilité théorique des polluants en présence du tensio-actif et du volume de solution de tensio-actif injecté, la masse théorique de polluant solubilisé et donc le rendement théorique de l'élimination du polluant peut être calculé. Les rendements théoriques des colonnes polluées au mélange décane/menthol sont présentés dans le Tableau 48 . On estime que la solubilité du décane dans le tensio-actif est comparable à celle dans l'eau qui est égale à 0,034 g/L. Les rendements théoriques du décane et du menthol sont respectivement égaux à 2,9 et 48 % selon la loi de Raoult. Ces valeurs théoriques semblent être surestimées par rapport aux rendements expérimentaux obtenus.

Tableau 48. Estimation du rendement théorique du décane et du menthol après lavage au Tween80 selon la loi de Raoult

	Décane	Menthol
Masse de polluants initiale (g)	1,095	1,335
quantité de matière initiale (mol)	0,008	0,0085
Fraction molaire (Xi)	0,473	0,526
Solubilité du polluant mesurée en présence de Tween 80 (g/L)	0,034	0,616
Solubilité du polluant dans le mélange en présence de Tween 80 (g/L)	0,016	0,324
Volume solution de Tween 80 injectée (L)		1,98
Rendement théorique (%)	2,9	48
Masse de polluants solubilisée (g)	0,032	0,642
Rendement mesuré (%)	0	33

Une étude a étudié la cinétique de dissolution du décane et du benzène en présence d'un tensio-actif nommé le SDS (sodiumdodecylsulfate) (Todorov *et al.*, 2002). Cette étude a mis en évidence la faible capacité du tensio-actif à solubiliser le polluant due à la résistance à incorporer le décane dans les micelles de la solution de tensio-actif, ce qui pourrait justifier nos résultats indiquant un plus faible rendement que les valeurs calculées théoriquement.

III.2.1.3. Lavage sur colonnes polluées au mélange décane/toluène

La deuxième expérience a été réalisée sur le mélange décane/toluène. Après 20 j de traitement, nous observons des rendements d'élimination de 95% de toluène et 9% de décane (Figure 51). Le Tween 80 permet de doubler la solubilité du toluène dans l'eau et ainsi permet, après le passage de 40 volumes de pores, une élimination quasi complète de ce polluant.

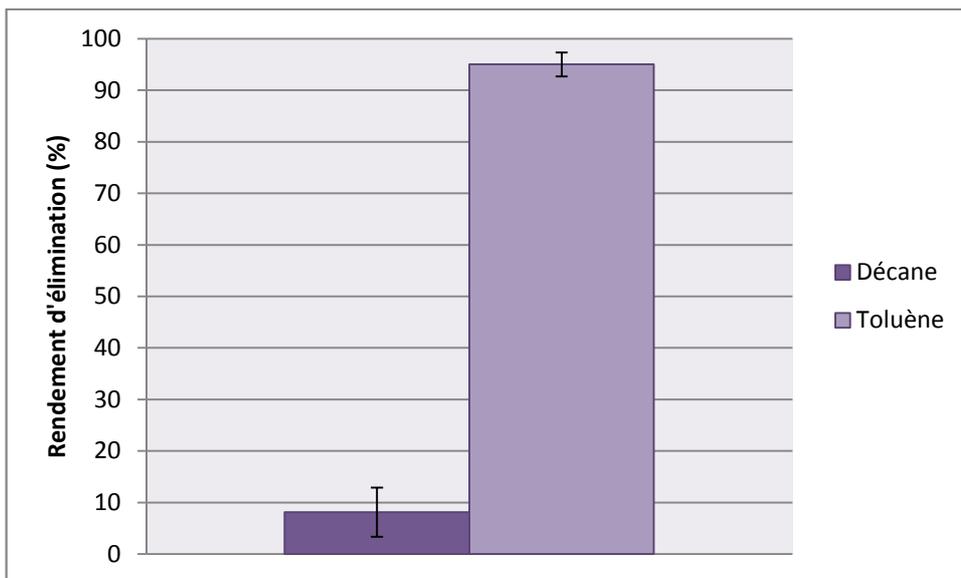


Figure 51. Rendements d'élimination du mélange décane/toluène après lavage au Tween 80

Les solubilités théoriques des polluants dans le mélange peuvent être calculées selon la loi de Raoult (II.4.3.1, Eq.4. 12). Ainsi, comme pour le traitement sur le mélange décane/menthol, les rendements théoriques calculés à partir des solubilités du décane et du toluène dans le mélange sont donnés dans le Tableau 49.

Tableau 49. Estimation du rendement théorique du décane et du toluène après lavage au Tween80 selon la loi de Raoult

	Décane	Toluène
Masse de polluants initiale (g)	1,095	1,30035
Quantité de matière initiale (mol)	0,008	0,014
Fraction molaire (Xi)	0,35	0,65
Solubilité du polluant en présence de Tween 80 (g/L)	0,034	1,266
Solubilité du polluant dans le mélange en présence de Tween 80 (g/L)	0,012	0,82
Volume solution de Tween 80 injectée (L)	1,98	
Rendement théorique (%)	2,2	100
Masse de polluants solubilisée (g)	0,024	1,62
Rendement mesuré (%)	8	95

Les rendements d'élimination théoriques calculés dans cette seconde expérience réalisée sur les colonnes polluées avec un mélange de décane et de toluène sont proches des valeurs obtenues expérimentalement. Ainsi, la solubilisation des polluants lors du lavage en présence de Tween 80 semble suivre la loi de Raoult avec un équilibre de dissolution local.

III.2.2. Discussion

La récupération des polluants après extraction des solutions de sortie des colonnes est présentée sur la Figure 52. Les concentrations en menthol récupérées chaque jour dans les solutions extractantes oscillent entre 0 et 0,02 g sur l'ensemble de la durée du traitement.

En ce qui concerne le toluène, dès les premiers jours de traitement, de fortes quantités de toluène ont été éliminées. Todorov *et al.*, (2002), a mis en évidence la forte capacité du SDS à solubiliser rapidement le benzène dû à la forte solubilité de ce polluant.

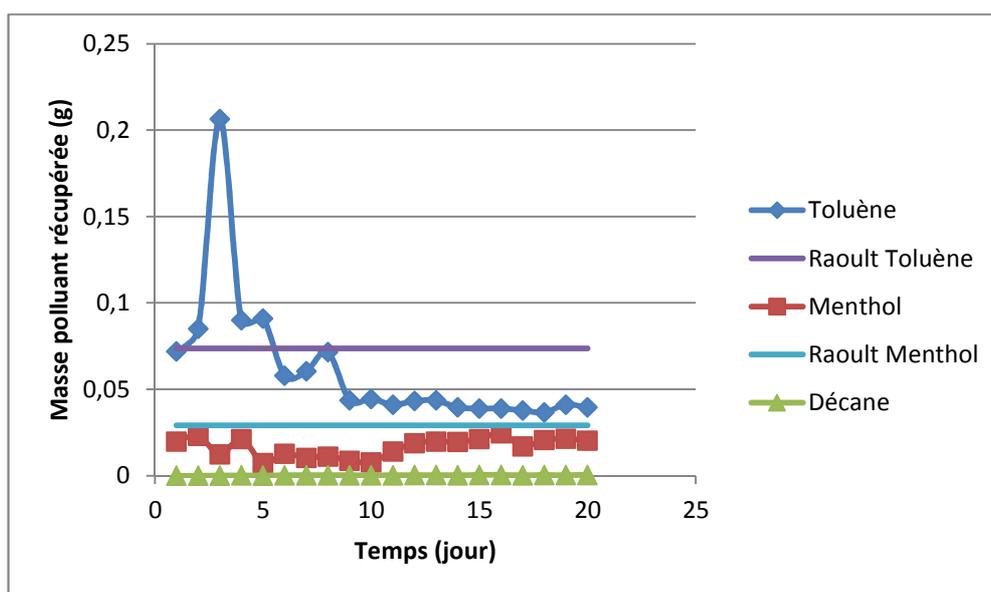


Figure 52. Masse de polluants extraits lors du lavage au Tween 80

Une fois le pic de toluène passé, la distribution du toluène dans la phase extraite est plus faible. Lai *et al.*, 2009, a étudié la récupération du Diesel contenu dans le sol par injection de Tween 80 pendant 7 j. Il obtient un rendement d'élimination des hydrocarbures totaux égal à 23%. Cette étude est en accord avec le faible de taux de récupération du décane dans les colonnes dû à sa faible solubilité. Une expérience sur des réacteurs fermés pollués au toluène en présence de Tween 80 a montré la récupération de plus de 80% de toluène (Lee *et al.*, 2005). Une autre étude a montré l'élimination du xylène par le Tween 80 dans un pilote terrain d'un volume égal à 5m×5m×3m (Um *et al.*, 2013). Après passage d'un volume de pore, le rendement d'élimination du xylène sur la zone source est de 70% et sur l'ensemble du pilote de 53,9%. D'autres études ont été menées sur la solubilisation de mélanges de NAPL en présence de tensio-actif (McCray *et al.*, 2001b; Jeong 2012). Elles ont montré une diminution de la solubilité des polluants hydrophiles en présence de polluants hydrophobes.

La Figure 53 et Tableau 50 représentent les rendements d'élimination obtenus sur des expériences réalisées en colonne en fonction du ratio masse de tensio-actifs/masse de polluant présent dans la colonne. Ces études ont été réalisées avec différents tensio-actifs. Les rendements d'élimination varient entre 40% et 100% avec un ratio massique tensio-actif/polluant évoluant de 0,2 à 27 g/g. Le tensio-actif le plus efficace est celui utilisé à faible concentration (ratio massique tensio-actif/polluant faible) et qui permet un rendement d'élimination du polluant élevé. La Figure 53 montre que les deux tensio-actifs les plus efficaces sont le Tween 80 et le sulfo-succinate. En plus de leur grande efficacité, ces deux tensio-actifs sont biodégradables (Porter 1995).

La Figure 54 montre les rendements d'élimination de trois polluants en fonction de leur solubilité dans la solution de tensio-actifs. Cette figure montre que pour des solubilités inférieures à 10 g/L, les rendements d'élimination ont tendance à être inférieurs à 90%. Une exception est présente sur le graphique et montre que pour une solubilité du toluène dans le Tween 80 égale à 1,25 g/L, 95% de ce polluant a pu être éliminé. Ainsi, ces études montrent que le type de tensio-actifs utilisé semble être le facteur principal de l'efficacité de cette technique par rapport à la solubilité des polluants. Ces deux figures montrent également que nos expériences réalisées sur le mélange décane/toluène présentent le plus fort rendement d'élimination. Ce phénomène peut être dû à l'utilisation d'une vitesse de Darcy faible et de l'utilisation de Tween 80 comme tensio-actif qui permet une concentration en toluène à la sortie des colonnes égale à la solubilité du toluène dans la solution de Tween 80.

Tableau 50. Références bibliographiques sur le lavage aux tensio-actifs appliqués sur différents polluants organiques

Référence	Polluant	Tensio-actif (TA)	Volume de pore	S en batch (g/L)	Rendement (%)
Cette étude	Toluène	Tween 80 (10 CMC)	40	1,25	95
(Pennell et al., 1994)	PCE	POE sorb monoleate (Tween 80) 4%	15,5	38,5	90
	PCE	POE sorb monoleat	18,6	38,5	97
	PCE	SulfoSuccinate 4%	2	38,5	99
	PCE	SulfoSuccinate	7	38,5	99
(Dwarakanath et al., 1999)	PCE	2% C5 + 2% C8	14,7	1000	98
	PCE	4% C6	12,5	58	99
	TCE	8% C6	8,7	52	99
	TCE	4% C6	4,8	163	95
	TCE	4% C6+8% IPA	13,9	39	97
(Childs et al., 2006)	PCE	5% MA, 2.5 IPA 0.6 CaCl ₂	15	48	80
	PCE	5% MA, 2.5 IPA grad CaCl ₂	15	48	82
	PCE	5% dowfax 3% Aerosol MA +grad	15	50	97
	PCE	5% dowfax 3% Aerosol MA +grad	15	50	91
(Boving & Brusseau 2000)	TCE	DowFax 5%	83	7,314	93
	TCE	DOM 5%	85	8,692	94
	TCE	HPCD 5%	144	3,604	92
	TCE	MCD 5%	77	4,876	93
	TCE	SDS 5%	60	27,56	94
(Lee et al., 2001)	toluene	TDCA 2% NaOH	6,6	8	60
	toluene	POE 1%+TDCA 1% + NaOH	6,6	8	80
(Khalladi et al., 2009)	Diesel	SDS 4mM	341		35
	Diesel	SDS 8mM	341		73
	Diesel	SDS 8mM	341		97

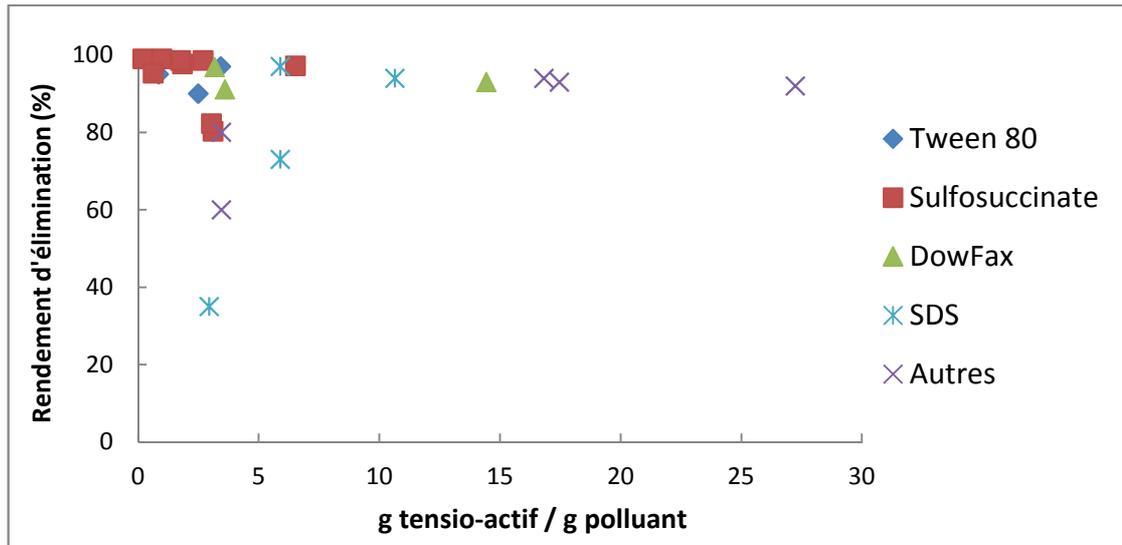


Figure 53. Rendements d'élimination obtenus après lavage par l'injection de tensio-actifs, selon différentes études, exprimés en fonction du ratio massique de tensio-actifs par rapport aux polluants (données Tableau 50).

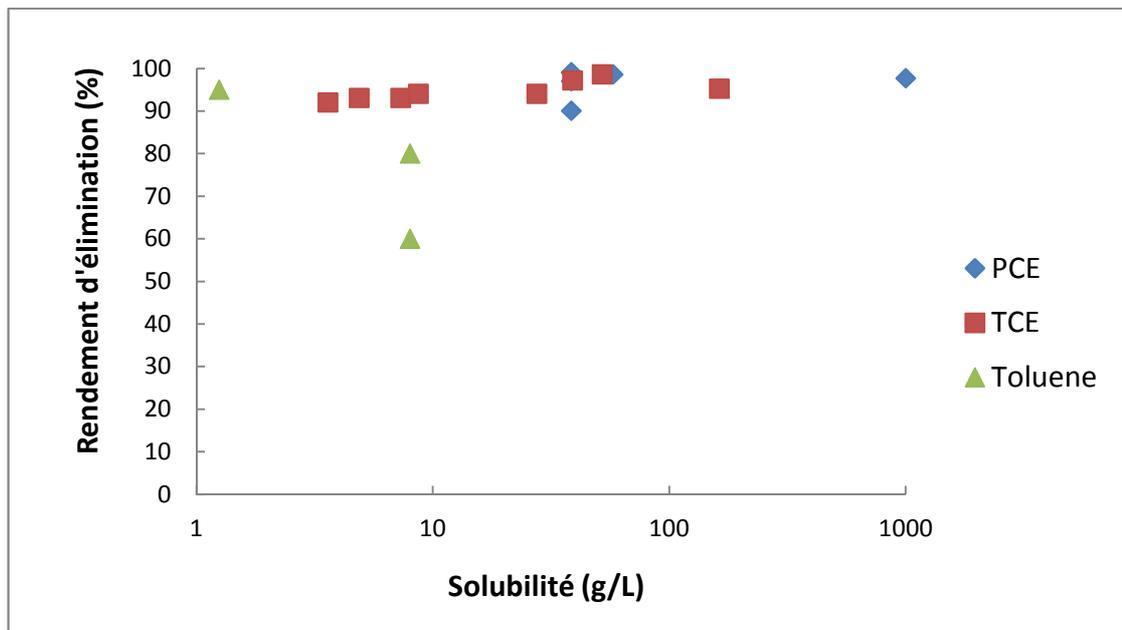


Figure 54. Rendements d'élimination en fonction de la solubilité des polluants dans la solution de tensio-actif (donnée du Tableau 50)

III.3. Injection de gaz

III.3.1. Injection d'air

III.3.1.1. Injection d'air sur le mélange décane/menthol

Après 7 j d'injection d'air à un débit de 1 mL/min pendant 90 min par jour, les rendements d'élimination du décane et du menthol sont égaux à 59% et 53% respectivement (Figure 55).

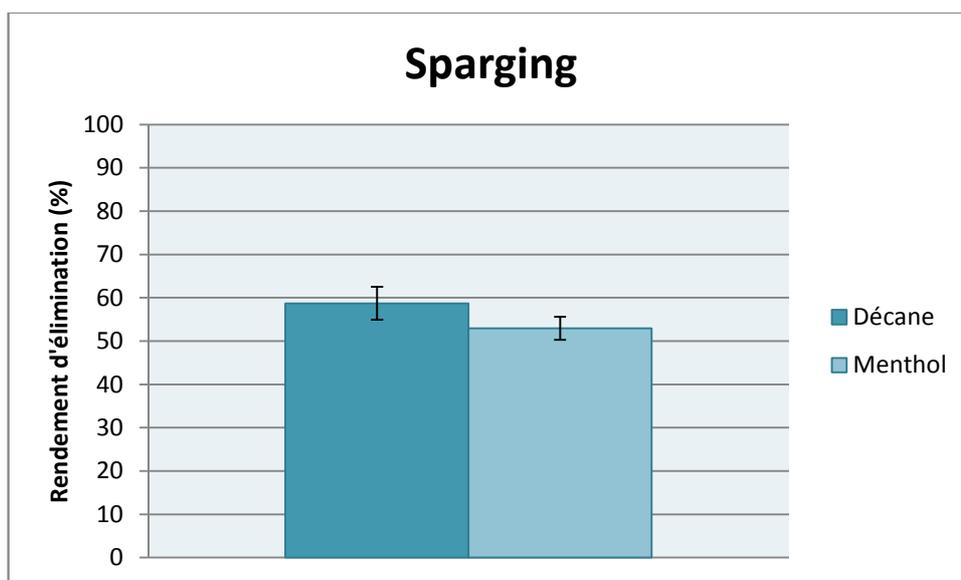


Figure 55. Rendements d'élimination du mélange décane/menthol après injection d'air

Ce traitement n'a pas d'action ciblée sur le menthol. Le mécanisme d'élimination des polluants prédominant lors de l'injection d'air est la volatilisation des polluants (Johnston *et al.*, 1998b; R. Semer & Reddy 1998; Adams *et al.*, 2011). Les faibles rendements obtenus après l'injection d'air peuvent être expliqués par les propriétés des polluants. En effet, les polluants sont dits volatilisables par stripping si leur pression de vapeur est supérieure à 670 Pa (Robin Semer & Reddy 1998). Or, le décane et le menthol sont des polluants possédant des pressions de vapeur faibles, égales à 126,5 Pa à 20 °C pour le décane et 8,5 Pa à 25 °C pour le menthol. Leur volatilisation lors de l'injection d'air est donc faible. Pour valider cette hypothèse, une deuxième série de colonnes a été réalisée en triplicat sur un mélange de polluants possédant des pressions de vapeur plus élevées : les BTX. La saturation résiduelle en polluants dans cette seconde expérience est indentique à celle utilisée dans la première expérience : 6%.

III.3.1.2. Injection d'air sur le mélange BTX

La Figure 56 montre les rendements d'élimination des BTX après 7 j d'injection d'air. Le benzène et le toluène sont éliminés à plus de 90% alors

que le rendement d'élimination du o-xylène est égal à 62%. Les pressions de vapeurs respectives du benzène, toluène et o-xylène sont égales à 10032 Pa, 2922 Pa et 663 Pa, à 20 °C respectivement. Pour le o-xylène, qui a une pression de vapeur proche de celle du décane, le rendement d'élimination s'approche de celui obtenu sur les colonnes polluées au décane.

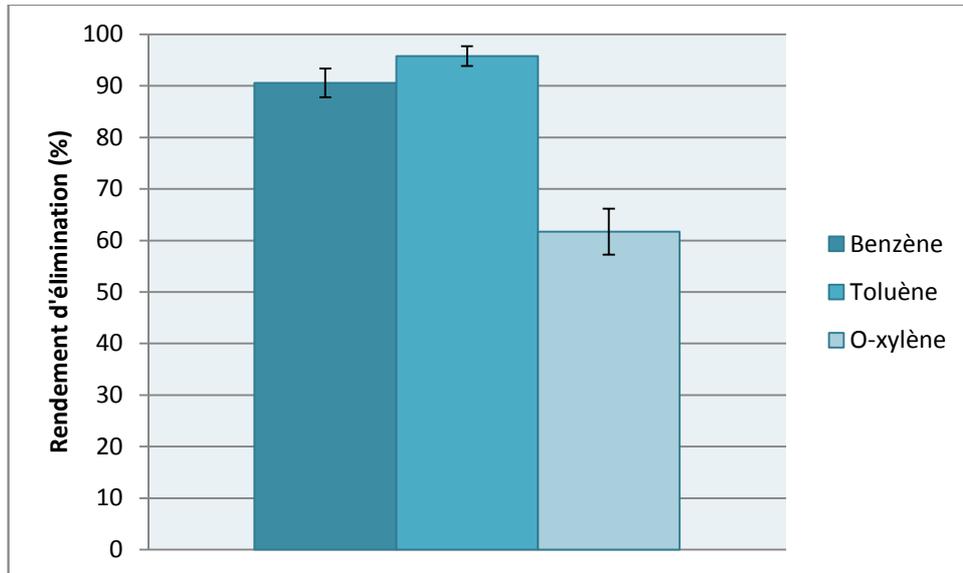


Figure 56. Rendements d'élimination du mélange BTX après injection d'air

La Figure 57 présente les concentrations en benzène, toluène et o-xylène mesurées dans les sacs Tedlar après chaque injection journalière. Les concentrations en benzène en sortie des colonnes sont plus élevées que les concentrations en toluène et en o-xylène. Ce phénomène peut être expliqué par la pression de vapeur du benzène à 20 °C qui est nettement plus élevée que la pression de vapeur des deux autres polluants. On observe également un pic de concentration pour chaque polluant entre le troisième jour et le quatrième jour du traitement. La valeur théorique de la concentration en chaque polluant a été calculée suivant la loi de Raoult (ligne horizontale sur la Figure 57). On peut voir que cette valeur théorique est en adéquation avec les concentrations observées en sortie des colonnes après chaque injection.

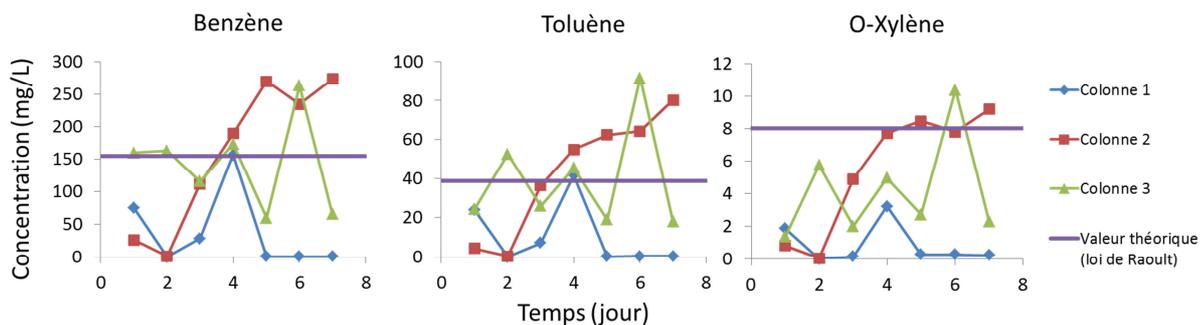


Figure 57. Concentrations en BTX récupérées dans les sacs Tedlar lors de l'injection d'air sur les colonnes

III.3.2. Traitement des colonnes à l'ozone

III.3.2.1. Injection d'ozone sur le mélange décane/menthol

La Figure 58 présente les rendements d'élimination du décane et du menthol après 7 j de traitement à l'ozone. Les rendements d'élimination sont égaux à 50% et 70% respectivement. Comme pour l'injection d'air, l'injection d'ozone induit la présence de chemins préférentiels pouvant être décrits comme des canaux de gaz à l'intérieur de la colonne permettant ainsi l'advection et la dispersion de l'ozone au sein du milieu poreux (Adams *et al.*, 2011). Ainsi, l'ozone peut jouer deux rôles. Il peut permettre dans un premier temps la volatilisation des polluants en passant de la phase aqueuse vers les bulles ou canaux de gaz formés dans la colonne. De plus, l'ozone est un oxydant fortement soluble dans l'eau, lors de son injection, une partie de l'ozone peut être transférée de la phase gazeuse vers la phase aqueuse et ainsi oxyder les polluants non volatilisés, présents dans la phase aqueuse du milieu poreux. Une expérience réalisée sur des colonnes polluées par des alcanes, a montré l'action des deux mécanismes : la volatilisation et l'oxydation chimique (Yu *et al.*, 2007b). Dans cette étude l'injection préalable d'air a permis l'élimination du décane dans la partie basse de la colonne due au phénomène de volatilisation. L'injection d'ozone a, quant à elle, permis d'éliminer le décane dans la partie haute de la colonne. Dans notre étude, l'injection d'ozone à un débit de 60 mL/min a permis l'élimination de 69% de menthol contre 59% de menthol éliminé après l'injection d'air à 1 mL/min.

Dans un premier temps, la différence de rendement d'élimination du menthol entre le traitement par sparging et le traitement à l'ozone pourrait être expliquée par le plus fort débit d'injection de l'ozone (Semer *et al.*, 1998). Cependant, le rendement du décane après traitement à l'ozone est inférieur à celui obtenu après traitement en sparging. Ainsi,

cette plus forte dégradation du menthol lors de l'injection d'ozone doit plutôt être expliquée par l'oxydation du menthol en phase aqueuse par l'ozone. La quantité d'ozone injectée n'étant pas en excès par rapport aux deux polluants, l'ozone a pu être consommée principalement par le polluant soluble à défaut du décane expliquant son plus faible rendement d'élimination après traitement à l'ozone. De plus, de nombreuses études montrent également une dégradation rapide de l'ozone dans le milieu poreux (O'Mahony *et al.*, 2006a; Yu *et al.*, 2007b; Rivas *et al.*, 2009b).

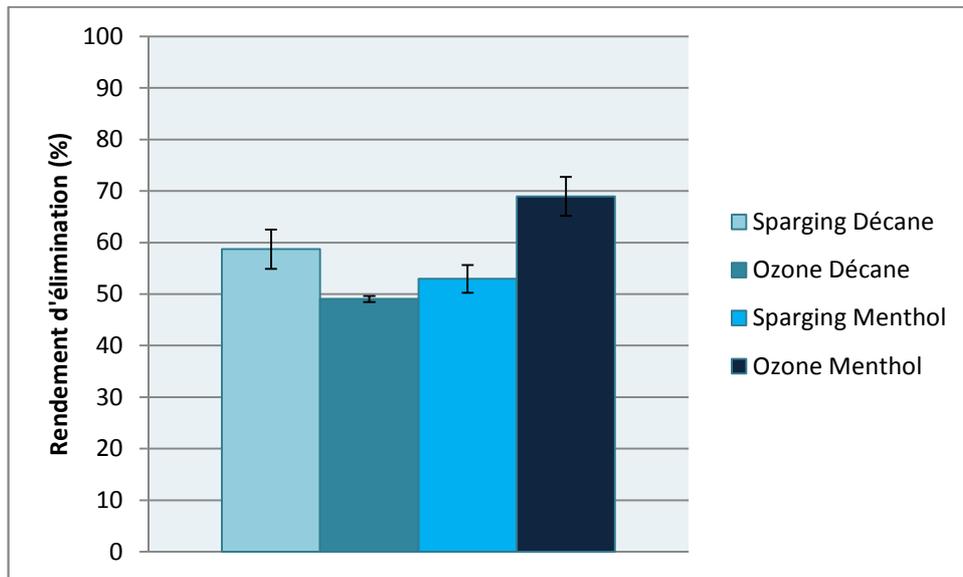


Figure 58. Rendements d'élimination du mélange décane/menthol après injection d'air et d'ozone

Pour montrer le phénomène d'oxydation sur des composés plus volatils, une seconde expérience utilisant des colonnes polluées avec un mélange de BTX a été réalisée.

III.3.2.2. Injection d'ozone sur le mélange BTX

La Figure 59 présente les rendements d'élimination des BTX après traitement à l'ozone pendant 7 j. Les rendements d'élimination des polluants sont respectivement égaux à 99%, 92,5% et 66,5%. Par rapport à ceux obtenus après injection d'air, on peut voir une augmentation des rendements d'élimination du benzène et de l'o-xylène de 9% et 4,5% respectivement. Le débit fort d'injection de l'ozone pourrait expliquer ces rendements d'élimination plus importants (Semer *et al.*, 1998), cependant la différence entre ces résultats reste peu significative.

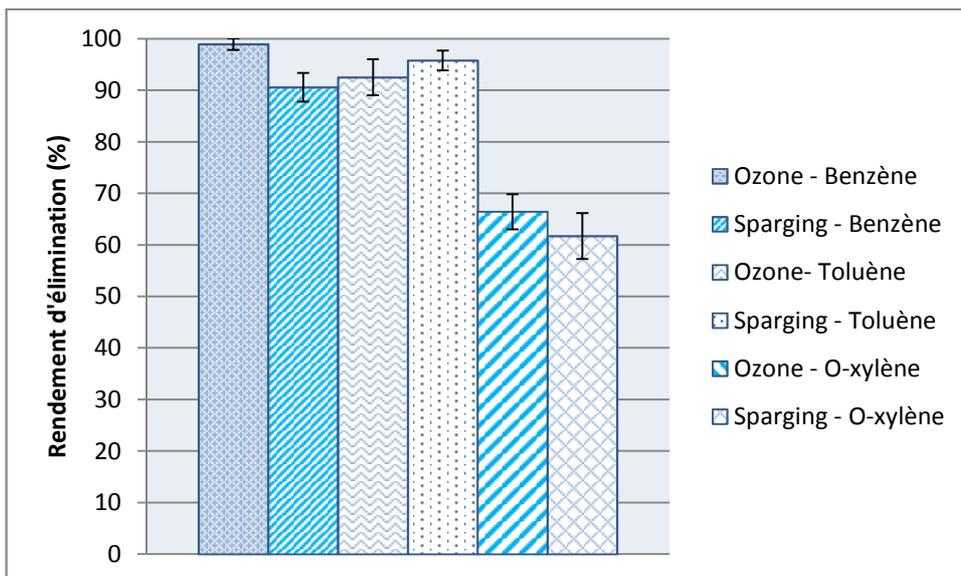


Figure 59. Rendements d'élimination du mélange BTX après injection d'air et d'ozone

Les concentrations analysées en sortie des colonnes sont présentées dans la Figure 60. Ces concentrations sont proches de celles observées en sortie des colonnes traitées par injection d'air hormis pour le benzène. Ainsi, le mécanisme d'oxydation ne semble pas être le mécanisme majeur intervenant dans ce traitement.

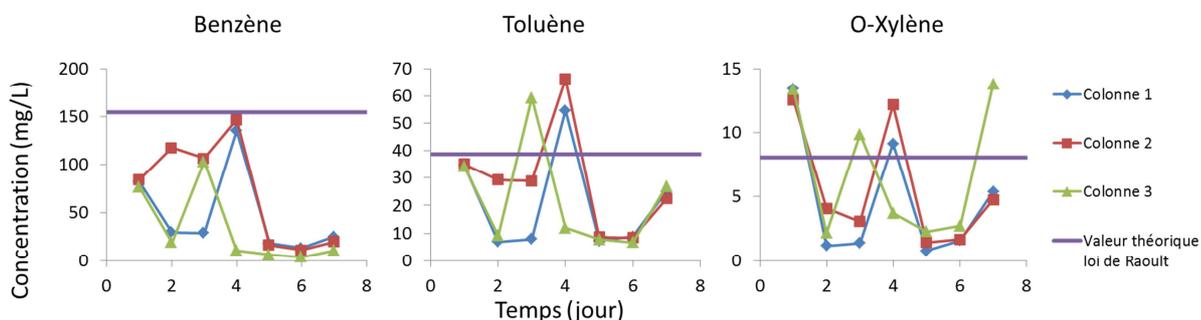


Figure 60. Concentrations en BTX récupérées dans les sacs Tedlar lors de l'injection d'ozone sur les colonnes

III.3.3. Discussion

Cette étude a mis en évidence le rôle de la pression de vapeur et de la distribution des canaux d'air à l'intérieur des colonnes permettant l'advection et la dispersion de l'air au sein de la colonne (Adams *et al.*, 2011). En effet, sur les polluants présentant des pressions de vapeur faibles, les rendements sont de l'ordre de 50-60% d'élimination. Ce traitement ne semble efficace que sur des polluants légers possédant des pressions de vapeurs élevées. Le comparatif des études réalisées en colonne sur l'injection d'air (Tableau 51 et Figure 61) montre en effet que les polluants possédant des pressions de vapeurs élevées tel que le

benzène et le TCE sont éliminés à plus de 90%. Un autre facteur intervient également sur l'efficacité de l'injection d'air : la distance entre les canaux d'air traversant le sol. C'est pourquoi certaines études ont montré des rendements d'élimination favorables lors de l'injection d'air dans des milieux très perméables (Braidia & Ong 2000; Elder & Benson 1999; Rogers & Ong 2000). Semer *et al.*, (1998) ont montré que l'injection d'air dans du sable grossier permet d'obtenir des rendements d'élimination élevés. Dans notre étude, nous avons un milieu poreux constitué de sable de perméabilité moyenne avec des rendements d'élimination des BTX qui sont élevés. Ce phénomène peut être dû au mode d'injection de l'air à débit très faible permettant d'atteindre l'équilibre vis-à-vis de la phase gazeuse. Cependant, sur site, il est difficile d'injecter de l'air à des débits faibles car le rayon d'influence lors de l'injection d'air va dépendre principalement du débit d'injection (Reddy & Adams 2000; Rogers & Ong 2000).

Tableau 51. Références bibliographiques sur l'application du traitement par injection d'air et d'ozone en laboratoire

Référence	Polluant	Type de sol	Vitesse de l'air (cm/s)	Pvap (Pa)	C initiale (mg/L)	Rendement (%)
Cette étude	Benzène	Sable moyen 1	1,40E-04	10000	17200	90
	Toluène	Sable moyen	1,45E-04	2920	17160	94
	Xylène	Sable moyen	1,45E-04	663	17020	62
	Décane	Sable moyen	1,45E-04	126		59
	Menthol	Sable moyen	1,45E-04	8		53
(Adams & Reddy 1999)	TCE	Sable grossier 1	0,58	10526,31579	300	90
	TCE	Sable grossier 1	0,58	10500	300	100
	Benzène	Sable grossier 1	0,58	10000	300	98
	Toluène	Sable grossier 1	0,58	2920	300	98
(Braidia & Ong 2000)	Benzène	Sable grossier 2	0,86	10000	118,7	99
	Benzène	Sable grossier	0,86	10000	118,7	90

	2					
Ethylbenzène	Sable grossier	0,86	1020	96,98		96
n-Propylbenzène	Sable grossier	0,86		450		100
Benzène	Sable moyen	1,21	10000	36,32		62
Ethylbenzène	Sable moyen	1,21	1020	25,4		56
n-Propylbenzène	Sable moyen	1,21	450	1,88		59
Chlorobenzène	Ottawa sable	1,34	1800	239,9		71
Styrène	Ottawa	1,34	650	61,18		59
1,2-Dichloro-benzene	Ottawa	1,34	131,5789474	45,72		74
(Robin Semer & Reddy 1998)						
Toluène	Gravier	1,67	2920	250		98
Toluène	Ottawa	1,67	2920	250		98

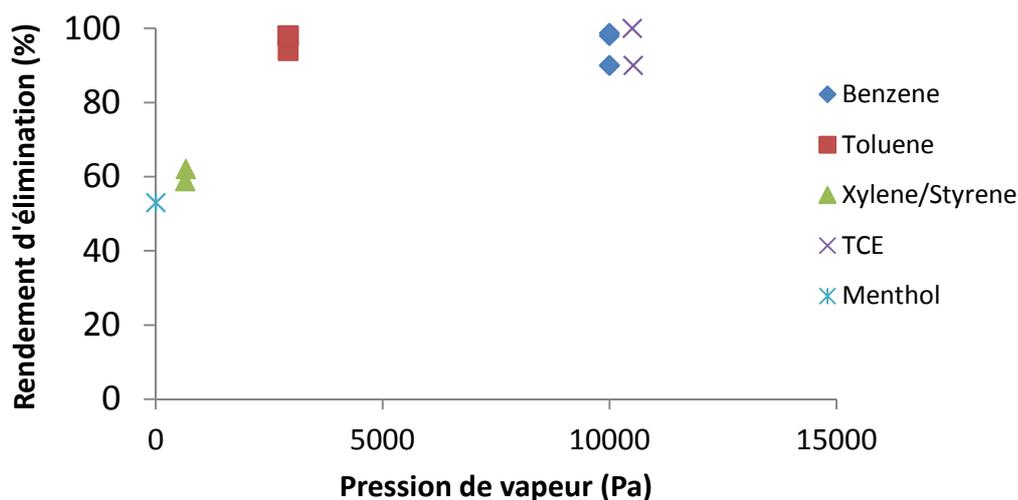


Figure 61. Rendements d'élimination de polluants organique après traitement par injection d'air en fonction de la pression de vapeur des polluants (données du Tableau 51)

Peu d'études ont été réalisées sur l'injection d'ozone dans des colonnes saturées. La Figure 62 présente les rendements d'élimination de polluants

organiques dans des colonnes partiellement saturées après l'injection d'ozone. Dans ces conditions, les rendements d'élimination des HAP sont supérieurs à 80% et les alcanes sont eux aussi éliminés à plus de 90%. Notre étude menée sur les colonnes polluées aux BTX permet une bonne élimination de ces polluants pouvant être expliquée par la combinaison de deux mécanismes : la volatilisation et l'oxydation de ces polluants par l'injection d'ozone.

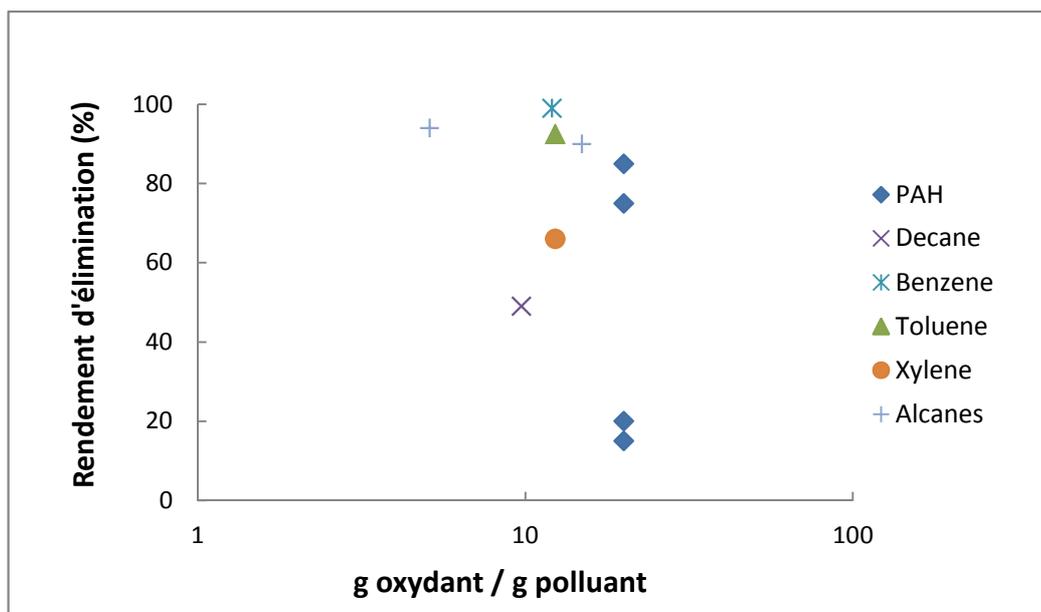


Figure 62. Rendement d'élimination des polluants organiques après injection d'ozone (données du Tableau 51)

Les polluants possédant une pression de vapeur très élevée tels que le benzène et le toluène seront facilement transférés de la phase aqueuse vers les bulles de gaz formées dans les colonnes. A contrario, les polluants possédant des pressions de vapeurs faibles, seront moins sujets au premier mécanisme de volatilisation. L'ozone étant un oxydant assez soluble, il sera transféré de la phase gazeuse vers la phase aqueuse du milieu poreux et permet ainsi l'oxydation des polluants solubilisés dans la phase aqueuse. L'ozone est un oxydant très peu rémanent au sein de milieu poreux. Il se dégrade en radicaux hydroxyles. Il est donc possible que l'ozone agisse en tant qu'oxydant en début de colonne et que ce soit simplement l'air provenant de l'injection qui agisse en deuxième partie de colonne, justifiant ainsi une faible différence entre l'ozone et le sparging simple.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de la pression de vapeur et de la solubilité des polluants sur l'efficacité de cette technique.

III.4. Traitement thermique

Le traitement thermique appliqué sur les colonnes a consisté à chauffer les colonnes à 80 °C. La température de chauffe est inférieure à 100 °C afin de ne pas produire de vapeur d'eau et ainsi limiter les coûts énergétiques de cette technique.

III.4.1. Traitement appliqué sur une matrice sableuse

III.4.1.1. Colonnes de sable polluées par le mélange décane/menthol

Après les 7 j de chauffage à 80 °C, les deux polluants initialement injectés (décane et menthol) montrent de faibles rendements de 35% et 15% respectivement (Figure 63).

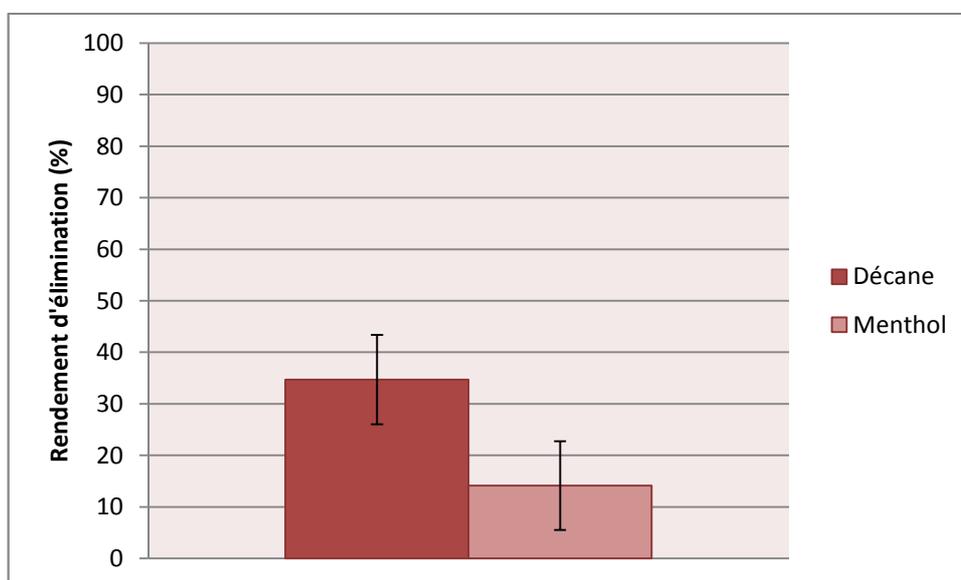


Figure 63. Rendements d'élimination du mélange décane/menthol après traitement thermique à 80 °C

Le chauffage des colonnes permet un changement d'état physique des polluants en augmentant leurs pressions de vapeur, leur solubilités, leurs coefficients de diffusion et en diminuant leurs viscosité ainsi que leur densité (Boulding & Ginn 2004; Looney & Falta 2000). De plus, elle permet également la formation de bulles dues au dégazage des gaz atmosphérique contenus dans le milieu poreux (Johnson *et al.*, 2011). Dans cette première expérience, les polluants possèdent des températures d'ébullition élevées de 174 °C pour le décane et 212 °C pour le menthol. Or, notre milieu poreux a atteint une température de 70 °C, ce qui implique une faible volatilisation des composés due à une faible augmentation des pressions de vapeurs du mélange de polluants. Une deuxième expérience a été

réalisée dans les mêmes conditions, mais sur des composés plus volatils que sont le benzène, le toluène et l'o-xylène.

III.4.1.2. Traitement thermique appliqué sur les colonnes de sables polluées par le mélange BTX

Les températures d'ébullition de ces trois composés sont de 80 °C, de 110 °C et de 140 °C. Cette étude nous montre une élimination complète du mélange après chauffage à 70 °C pendant 7 j (Figure 64).

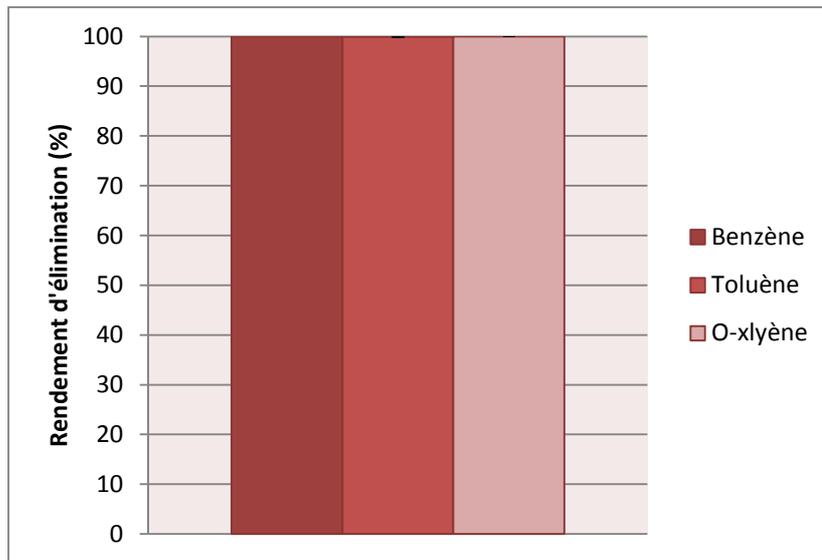


Figure 64. Rendements d'élimination du mélange BTX après traitement thermique à 80 °C

Or, la température de chauffe est inférieure aux températures d'ébullition du mélange de polluants. Ce phénomène a été observé par Johnson *et al.*, (2011) qui ont montré que l'augmentation de température dans le milieu poreux entraîne une modification des propriétés physiques des polluants comme la pression de vapeur et la solubilité dans un premier temps. Cette étude a également montré dans un second temps, la formation de bulles due au dégazage des gaz atmosphériques présents dans le milieu poreux. Ces deux phénomènes associés, permettent une élimination des polluants à basse température. Selon (Johnson *et al.*, 2011) la pression de vapeur totale peut être calculée selon l'équation (Eq.4. 13) :

$$P_{vp\ totale} = P_{vp\ eau} + \sum P_{vp\ i} X_i \quad \text{Eq.4. 13.}$$

A 80 °C, la pression de vapeur de l'eau est égale à 0,473 atm. Les pressions de vapeurs saturantes des polluants à 80 °C ainsi que leurs fractions molaires dans le mélange, sont présentées dans le Tableau 52.

Tableau 52. Pression de vapeur et fraction molaire du mélange de BTX à 80°C

Polluants	Pression de vapeur saturante à 80°C (atm)	Fraction molaire (Xi)	Pvapeur*Xi	
Benzène	0,96	0,39	0,3744	
Toluène	0,38	0,33	0,1254	Somme PvXi
o-Xylène	0,13	0,27	0,0351	0,5349
Eau	0,473			1,01

La pression de vapeur totale est égale à 1,01 atm, permettant ainsi la formation de bulles et donc la volatilisation des polluants.

Les sacs Tedlars connectés aux sorties des colonnes n'ont pas montré la présence de ces polluants. Cette absence de polluant dans les sacs Tedlar peut être due à la dilution des polluants dans l'air contenus dans les sacs. Ainsi, les concentrations en polluants sont très faibles et impossibles à quantifier en chromatographie gazeuse couplé au FID. Il est aussi possible que les polluants dégazés aient condensé à la sortie de la colonne, avant le sac.

III.4.2. *Traitement appliqué en présence d'argiles*

Le traitement thermique sur des colonnes de sable de perméabilité élevée a montré une très grande efficacité sur les polluants possédant des pressions de vapeur élevées et des températures d'ébullitions faibles. Cependant, en condition de terrain, le milieu poreux est constitué de zones hétérogènes plus ou moins perméables comme par exemple des milieux poreux sableux avec des intercalations d'argiles. Dans cette seconde expérience, nous avons voulu déterminer l'influence de la perméabilité du milieu ainsi que l'influence de la présence d'argile sur l'efficacité du traitement thermique.

III.4.2.1. Colonnes sable argile (90/10)

En présence de 10% d'argile, les rendements d'élimination des BTX après 7 j de traitement à 80 °C sont égaux à 96%, 88% et 74% respectivement (Figure 65). La présence d'argile induit donc une légère diminution des rendements d'élimination en comparaison au milieu sableux pur. La perméabilité du mélange sable/argile (90/10) est égale à $2 \cdot 10^{-5}$ m/s contre 10^{-4} m/s pour le milieu sableux.

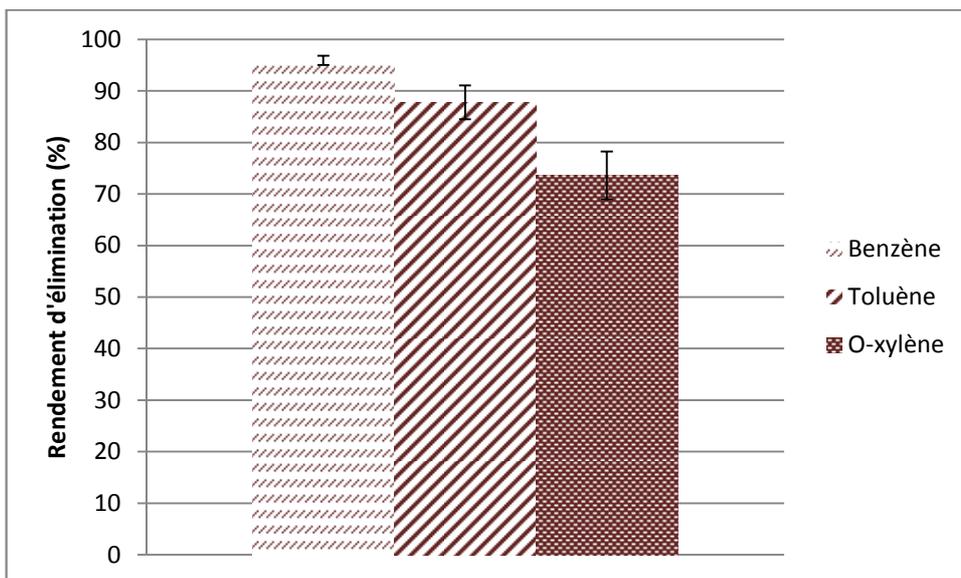


Figure 65. Rendements d'élimination du mélange BTX en présence de 10% d'argile après traitement thermique à 80 °C

III.4.2.2. Colonnes sable argile (80/20)

Sur cette série d'expériences, les rendements d'élimination des BTX après chauffage à 80 °C pendant 7 j de traitement, sont égaux à 91%, 81% et 74% (Figure 66). En augmentant la quantité d'argile dans notre milieu poreux, nous observons une diminution des rendements d'élimination du benzène et du toluène. A contrario, le rendement d'élimination de l'o-xylène reste quasi-identique à celui observé dans les colonnes à 10% d'argile.

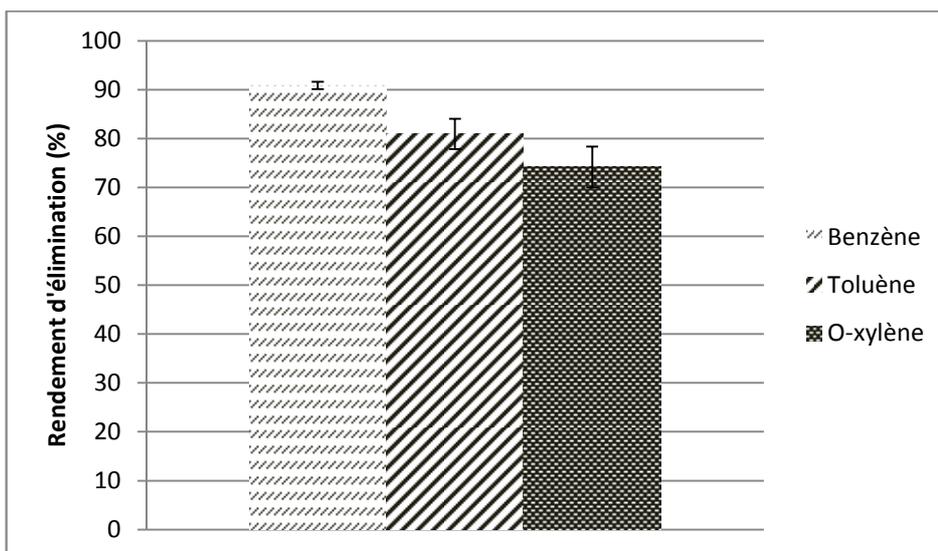


Figure 66. Rendements d'élimination du mélange BTX en présence de 20% d'argile après traitement thermique à 80 °C

1.1.1. Conclusion

Peu d'études ont été réalisées sur le traitement thermique sur des colonnes. Or, c'est une étape nécessaire avant la mise en place de ce type de traitement sur site afin d'obtenir des informations sur la température à atteindre selon le type de sol et de polluants à traiter. En effet, pour permettre la volatilisation des polluants dans un milieu saturé, la somme des pressions de vapeur de l'eau et du mélange de polluants doit être supérieure à la pression atmosphérique entraînant la formation d'un flux vertical de microbulles dans le milieu poreux. Cette technique est donc efficace sur des polluants volatils. Les études réalisées ont montré l'élimination totale des polluants lorsque la température de co-ébullition de ces polluants est atteinte.

De plus, dans le cas d'une co-ébullition, les rendements d'élimination élevés concernent également les polluants possédant des pressions de vapeur faibles. En effet, l'étude réalisée sur le traitement thermique du mélange de BTX à 80 °C a permis l'élimination totale des polluants. Or, à cette température, la pression de vapeur du mélange dans le milieu saturé est égale à 1,02 atm soit très faiblement supérieure à 1 atm. Ainsi, malgré cette légère augmentation de pression, des microbulles ont pu être formées à l'intérieur du milieu poreux et ainsi permettre la volatilisation des polluants. En cas d'élimination du benzène, la pression de vapeur du mélange restant sera inférieure à 1, ce qui ne permettra pas la formation de microbulles et donc l'élimination du toluène et du o-xylène. Ce phénomène suggère l'élimination complète du xylène et du toluène en même temps que le benzène.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence des pressions de vapeurs et des températures d'ébullition des polluants sur l'efficacité du traitement thermique à basse température. De plus, la modification des propriétés physiques des polluants et la formation de bulles de gaz atmosphérique expliquent la volatilisation des polluants possédant une température d'ébullition plus élevée que la température de chauffe de la colonne.

En présence d'argile, les rendements d'élimination des BTX sont réduits par rapport à un milieu poreux sableux. La présence d'argile augmente notablement les effets capillaires et doit conduire à une limitation du transfert de bulles de gaz dans le milieu. On observe donc d'après cette étude, une influence de la perméabilité du milieu sur l'efficacité du traitement thermique. De plus, des études ont montré l'adsorption des

polluants sur les sols de type argileux riche en matière organique (Carmody *et al.*, 2007), ce qui peut conduire à une plus faible élimination.

IV. Discussion générale

IV.1. Facteurs limitants les techniques *in-situ*

Le Tableau 53 présente les facteurs limitants répertoriés pour chaque technique testée sur les colonnes.

Tableau 53. Facteurs limitants les techniques *in-situ* en colonnes

Techniques	Facteurs limitants
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Nature des polluants <ul style="list-style-type: none"> ✓ Efficace sur les polluants solubles ❖ Quantité d'oxydant
Lavage par tensio-actif	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Nature des polluants <ul style="list-style-type: none"> ✓ Augmentation de la solubilité des polluants dépendant de la structure chimique du polluant ✓ Extraction efficace sur des polluants solubles
Sparging	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ecoulement du gaz à travers le milieu poreux <ul style="list-style-type: none"> ✓ Taille des bulles, diffusion de l'air dépendant du débit d'injection ❖ Nature des polluants <ul style="list-style-type: none"> ✓ Efficace sur des polluants présentant des pressions de vapeurs élevées ❖ Phénomène de biodégradation
Ozone	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ecoulement du gaz à travers le milieu poreux <ul style="list-style-type: none"> ✓ Taille des bulles, diffusion de l'air dépendant du débit d'injection ❖ Nature du polluant <ul style="list-style-type: none"> ✓ Efficace sur des polluants présentant des pressions de vapeurs élevées ❖ Solubilité des polluants <ul style="list-style-type: none"> ✓ Oxydation des polluants présents en phase aqueuse ❖ Phénoène de biodégradation
Traitement thermique	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Dispersion de la chaleur homogène ❖ Nature des polluants <ul style="list-style-type: none"> ✓ Efficace sur des polluants possédant des températures d'ébullition faibles et des pressions de vapeur élevées

La Figure 67 présente l'ensemble des étapes intervenant entre le polluant et l'agent traitant lors des différents traitements appliqués sur les colonnes.

- ✓ Dans un premier temps, l'agent traitant (oxydant liquide, gaz, chaleur) est diffusé à l'intérieur du milieu poreux plus ou moins rapidement ;
- ✓ Ensuite vient la phase de contact entre l'agent traitant et le polluant ;
- ✓ Puis la réaction entre le polluant et l'agent ;
- ✓ La dernière étape correspond aux transferts des polluants vers la sortie des colonnes.

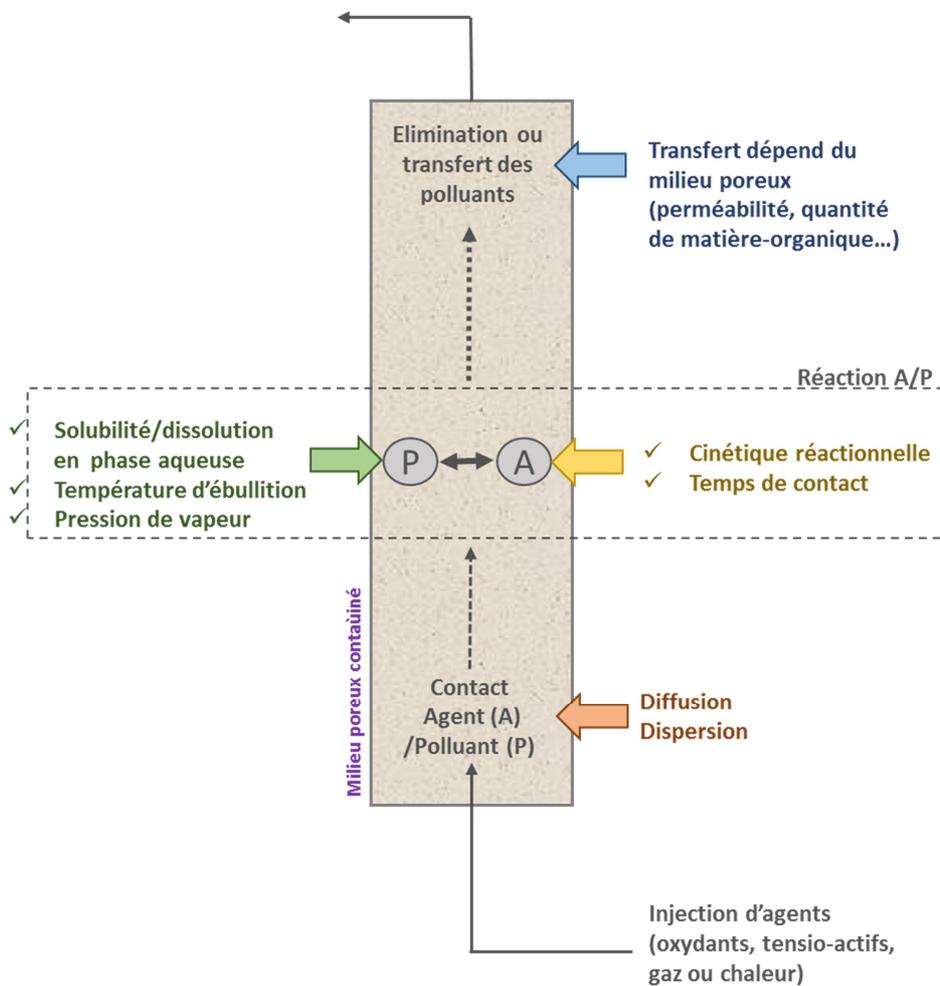


Figure 67. Etapes intervenant lors des différents traitements *in-situ* effectués sur colonnes

IV.2. Applicabilité des techniques sur site

Les traitements appliqués sur site sont très souvent moins efficaces que lors de l'application de ces techniques en laboratoire, conduisant très souvent à des coûts de dépollution très élevés.

La connaissance des facteurs limitants chaque technique permet ainsi d'optimiser l'application de ces techniques sur site.

La perméabilité du milieu poreux est un des facteurs limitant les plus importants. En effet, dans des zones argileuses l'application de techniques impliquant le transport vertical et horizontal d'agent traitant va être limité. En effet, il sera difficile au flux de polluants volatilisé de traverser ces zones de faible perméabilité. De plus, les polluants seront susceptibles d'être adsorbés sur la matrice du sol. Dans le cas d'un flux d'agent traitant horizontal, la zone de faible perméabilité sera contournée et donc non dépolluée.

Les propriétés physico-chimiques des agents traitants peuvent également avoir une incidence sur l'efficacité du traitement. En effet, pour le cas de l'ISCO, l'injection d'oxydant tel que le persulfate, possédant une densité élevée, aura tendance à s'écouler verticalement vers le fond de la nappe. En ce qui concerne le peroxyde d'hydrogène, sa décomposition est très rapide ne permettant pas d'atteindre la zone à traiter. C'est pourquoi il est important d'optimiser son injection lors de la mise en place de ce traitement.

Afin d'avoir un aspect expérimental de ces différents facteurs limitant l'action des traitements *in-situ*, la dernière phase expérimentale a été réalisée sur des pilotes 3D d'un mètre cube présentant des zones de perméabilités hétérogènes polluées avec un mélange de décane et de toluène.

Chapitre 5. Traitements appliqués sur Pilotes 3D

I. Introduction

Quatre traitements *in-situ* ont été comparés sur des pilotes en trois dimensions (3D). Cette expérience a pour but d'étudier l'efficacité de chaque traitement vis-à-vis des polluants dans des zones hétérogènes. En effet, la plupart des sites contaminés présentent une forte hétérogénéité du sol. Ainsi, il est souvent bien plus difficile de traiter des zones de très faibles perméabilités que des zones plus perméables. Pour se rapprocher des conditions du terrain, des pilotes d'un volume de 1 m³ ont été construits. A l'intérieur de ces pilotes, trois lentilles polluées avec un mélange décane/toluène ont été introduites. Deux de ces lentilles étaient constituées de sable de faible perméabilité. Les résultats obtenus sur les colonnes avaient démontré une efficacité des traitements par oxydation *in-situ* sur les BTX et le menthol, en milieu homogène. Ainsi, l'oxydant choisi pour le traitement par oxydation chimique est le persulfate de sodium activé au fer(II). Le réactif de Fenton n'a pas été retenu en raison de la difficulté de l'optimisation de la production des radicaux hydroxyles. En ce qui concerne les autres techniques : sparging, tensio-actif et traitement thermique, elles ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles testées en colonne.

II. Matériels et méthodes

II.1. Matériels pilotes

Des cuves de récupération d'eau de pluie ont été choisies comme milieu pilote. Ces cuves étanches, ont pour dimensions 95 cm de long, 110 cm de large et 90 cm de profondeur. Des piézomètres crépinés ont été installés afin d'injecter et de pomper l'eau de circulation.

II.2. Milieu poreux

Deux types de sable ont été utilisés dans les différents pilotes. Le premier est un sable dit « perméable ». Ce sable a été utilisé dans l'ensemble du pilote pour représenter le milieu poreux majoritaire. Le second type de sable utilisé est un sable possédant une plus faible perméabilité (sable GA39, Sibelco). Ce sable a été choisi pour constituer les lentilles polluées insérées dans les pilotes. Les caractéristiques physico-chimiques de ces deux sables sont présentées dans le Tableau 54.

Tableau 54. Propriétés physico-chimiques des sables 1 et 2

	Sable 1 (fin Gédimat)	Sable 2 (GA39 Sibelco)
Densité réelle	2,65	2,65
Densité apparente	1,6	1,5
pH	7	7
Porosité	0,29	0,31
Perméabilité (m/s)	4.10^{-4}	3.10^{-5}

II.3. Produits chimiques

- ✓ Mélange de polluants

Le mélange de polluants utilisé est un mélange de toluène (C₇H₈, 99%, Fisher) et de décane (C₁₀H₂₂, 99%, Fisher) avec un ratio 1 :1 (v/v).

- ✓ Pilote ISCO

Le persulfate de sodium (Na₂S₂O₈, 98%, Fisher) a été choisi comme oxydant. Il a été activé par du sulfate de fer(II) (FeSO₄, 7H₂O, 98%, Fisher).

- ✓ Pilote - Lavage au tensio-actif

Comme pour les expériences réalisées sur les colonnes, le Tween 80 (98%, Sigma Aldrich) a été utilisé sur les expériences menées sur le pilote à une concentration de 10 CMC (150 mg/L).

- ✓ Pilote Sparging couplé à l'ozone

L'air a été injecté à l'aide d'un compresseur (Michelin, 25L). L'ozone, quant à lui, a été produit à partir d'un générateur d'ozone BMT 802.

II.4. Pompes d'injections

II.4.1. Pompe péristaltique

L'injection d'eau et des solutions de traitement à faible débit (45 L/j) a été réalisée à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex).

II.4.2. Pompe de surface

L'injection d'eau et des solutions à fort débit (200 L/h) a été réalisée à partir d'une pompe de surface.

II.5. Outils de prélèvements

Des prélèvements ont été réalisés au sein du pilote ISCO traité au persulfate activé au fer(II). Ils ont été réalisés à partir d'un préleveur ciblé (

Figure 68), relié à une pompe péristaltique. Le préleveur ciblé est constitué d'une tige en métal percée sur 6 cm. Deux joints de diamètre correspondant au piézomètre sont placés en dessous et au-dessus des trous percés. La tige a été ensuite connectée à une pompe péristaltique permettant ainsi le pompage dans les piézomètres sur des tranches de 6 cm à différentes hauteur.



Figure 68. Injecteur/Préleveur ciblé

II.6. Protocoles, analyses et extractions

II.6.1. Préparation des lentilles

Trois lentilles polluées par le mélange décane/toluène ont été préparées. Deux lentilles ont été préparées avec le sable 2 (peu perméable) et la troisième lentille a été préparée avec le sable 1 (Tableau 54).

La saturation en polluants dans les lentilles est égale à 10%, avec un mélange de polluants toluène/décane 1:1 (v:v). Le sable ainsi que l'eau ont été bien mélangés. Le mélange a ensuite été placé dans une hotte puis les polluants ont été ajoutés. Le mélange a été bien homogénéisé puis placé dans un moule rectangulaire de 26 cm x 26 cm x 6,5 cm.

Les concentrations en polluants dans les lentilles de sable de faible perméabilité sont égales à :

$$[\text{Toluène}] = 11,6 \text{ g/kg de sable}$$

$$[\text{Décane}] = 9,75 \text{ g/kg de sable}$$

Les concentrations en polluants dans la lentille de sable grossier sont égales à :

$$[\text{Toluène}] = 10,8 \text{ g/kg de sable}$$

$$[\text{Décane}] = 9,1 \text{ g/kg de sable}$$

Une lentille témoin de faible perméabilité a été réalisée. Suite aux tests de validation effectués sur des blancs, les rendements d'extraction du décane et du toluène calculés sont égaux à 96% et 95% respectivement.

II.6.2. Montage des pilotes

Quatre pilotes ont été construits afin d'appliquer quatre traitements. Les quatre pilotes ont été montés de la même façon. Les dimensions du pilote sont 95 cm x 110 cm x 90 cm.

Les pilotes ont été préparés en ajoutant du sable 1, de perméabilité égale à $4 \cdot 10^{-4}$ m/s, jusqu'à 13 cm de hauteur. De l'eau a été ajoutée afin de saturer la première couche de sable. La première lentille a été introduite dans le pilote à 13 cm de hauteur, face au piézomètre P1E3 (Figure 69). Du sable a ensuite été introduit jusqu'à 39 cm de hauteur puis le milieu a été saturé en eau. La deuxième lentille a été placée à 39 cm de hauteur, au centre du pilote à 48 cm du piézomètre P1E2. Une troisième couche de sable a été introduite jusqu'à 69 cm de hauteur, puis le milieu a été saturé en eau. La troisième lentille polluée a été placée à 69 cm de hauteur, à 80 cm du piézomètre P1E1. Une dernière couche de sable a été introduite jusqu'à atteindre 80 cm de hauteur. Pour étanchéifier les pilotes, une couche de 10 cm d'argile a été mise en place en surface (Figure 70).

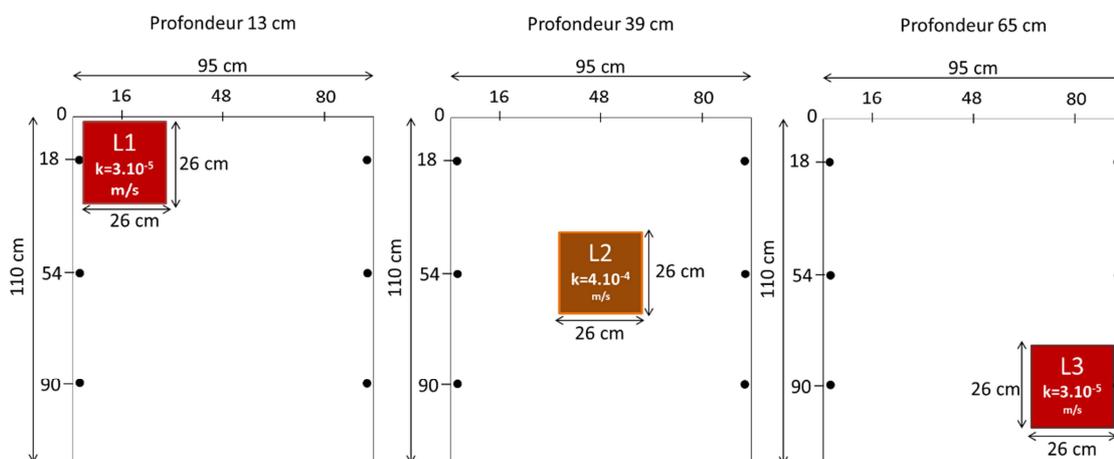


Figure 69. Mise en place des lentilles au sein des pilotes

Le volume du pilote est égal à 0,84 L.

La porosité (ϵ) du sable constituant majoritairement le pilote est égale à 29,5%. Ainsi, le volume de pore du pilote a été calculé, il est égal à 247 L.

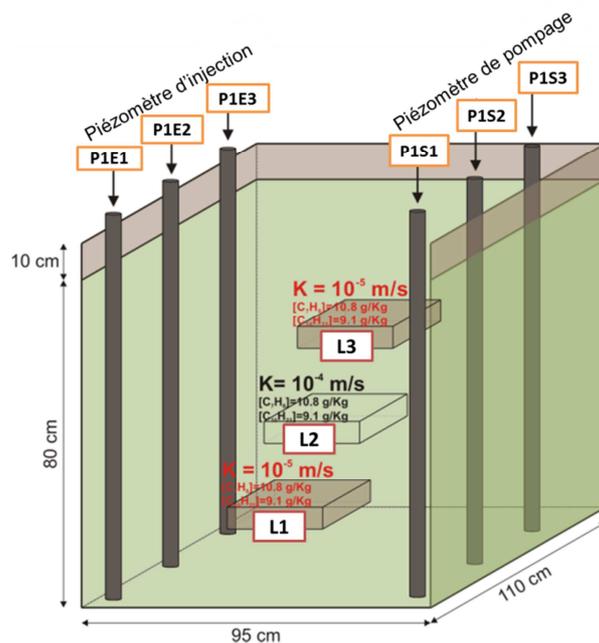


Figure 70. Schéma du montage du pilote

II.6.3. Mise en eau des pilotes

Une fois les quatre pilotes construits et saturés en eau, une première phase d'injection d'eau à un débit de 45 L/j a été mise en place (Figure 71) durant 80 j. Ce débit a été choisi car il correspond à 0.2 VP/j ou environ 20 cm/J, ce qui représente une vitesse élevée pour un aquifère naturel mais représentative lors des phases de réhabilitation. A ces vitesses là, le phénomène de dispersion est largement dominant vis à vis de la diffusion. L'eau a été introduite à une température de l'ordre de 25 °C dans les piézomètres d'injection. La lentille placée au centre du pilote possède la même perméabilité que le sable constituant le pilote. Ainsi, le passage de l'eau permet de lessiver le polluant soluble (le toluène) contenu dans cette lentille. La concentration en toluène en sortie des pilotes, obtenue par mélange de l'eau sortant des trois piézomètres, est déterminée par analyse Head-space en chromatographie gazeuse (partie II). Une fois la récupération des 56 g correspondant à la quantité de toluène introduite dans la lentille centrale achevée, l'injection d'eau est arrêtée.



Figure 71. Mise en eau des pilotes

II.6.4. ISCO

Le premier pilote nommé P1 est le pilote traité au persulfate activé au fer(II). Trois injections de persulfate activé au fer(II) ont été effectuées. La première injection a été réalisée face à la lentille 1 comme décrit sur la Figure 72. Le débit d'injection est égal à 15 L/j et l'injection a été réalisée pendant 1 journée. La concentration en persulfate activé au fer(II) est égale à 50 g/L avec un ratio molaire [Persulfate]/[Fer(II)] égal à 20 soit une concentration en fer(II) égale à 2,5 g/L. Une fois l'injection effectuée, le pilote a été arrêté pendant une semaine pour optimiser le temps de réaction d'oxydo-réduction de l'oxydant face aux polluants.

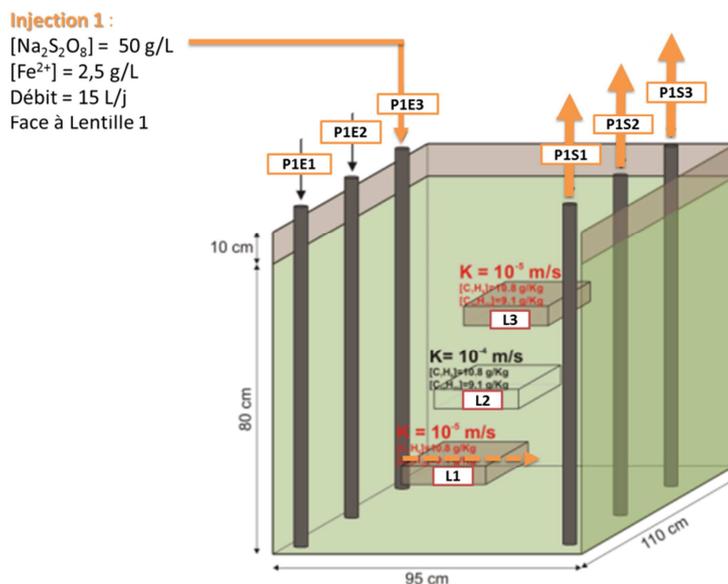


Figure 72. Première injection de persulfate activé au fer(II)

Une seconde injection a été réalisée dans l'ensemble du pilote (Figure 73). Cette injection a été réalisée à débit élevé (200 L/h) pendant deux heures.

La concentration en persulfate injectée est égale à 5 g/L avec un ratio molaire $\frac{[Na_2S_2O_8]}{[Fe^{2+}]}$ égal à 20 soit une concentration en sulfate de fer(II) égal à 0,25 g/L. Une fois l'injection réalisée, le pilote a été arrêté pendant une semaine, puis le pilote a été lavé pendant 15 j à 45 L/j.

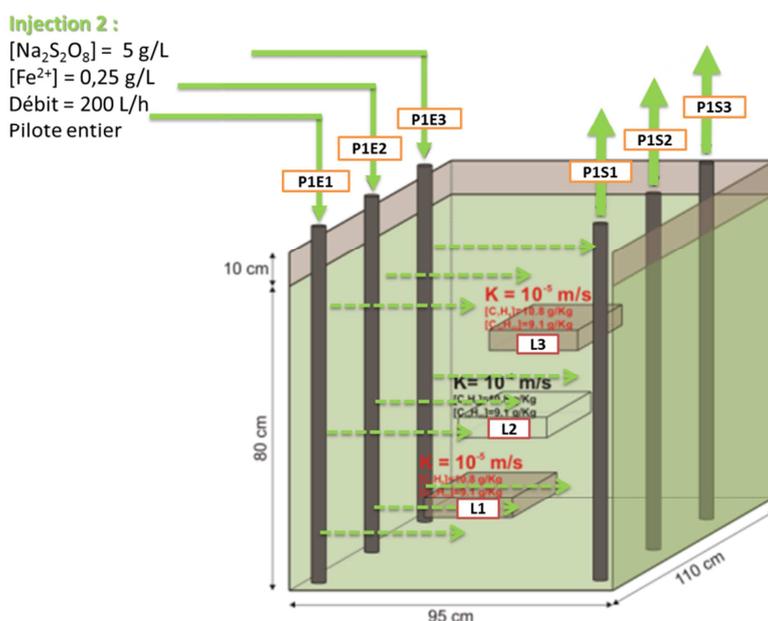


Figure 73. Deuxième injection de persulfate activé au fer(II)

La troisième injection a été réalisée afin de traiter spécifiquement la lentille 3 placée en hauteur du pilote face au piézomètre P1E1 (Figure 74). Pour permettre le transport du persulfate jusqu'à la lentille en s'affranchissant des effets densitaires du persulfate, une injection préalable de NaCl à 50 g/L dans l'ensemble du pilote a été réalisée à un débit de 200 L/h. Cette étape a été mise en place afin de limiter la chute de la solution de persulfate due à sa forte densité. Ensuite, l'injection du persulfate de sodium activé au fer(II) dans les vingt premiers centimètres du pilote face à la lentille 3, a été effectuée à l'aide d'injecteurs ciblés (partie préleveurs). La solution de persulfate activé au fer(II) a été introduite à une concentration de 50 g/L et un ratio molaire $\frac{[Na_2S_2O_8]}{[Fe^{2+}]}$ égal à 20 soit une concentration en sulfate de fer(II) égal à 2,5 g/L. Le débit d'injection est égal à 45 L/j pendant 2 j. Une fois l'injection finie, le pilote a été arrêté pendant une semaine, puis le pilote a été lavé à l'eau pendant 7 j.

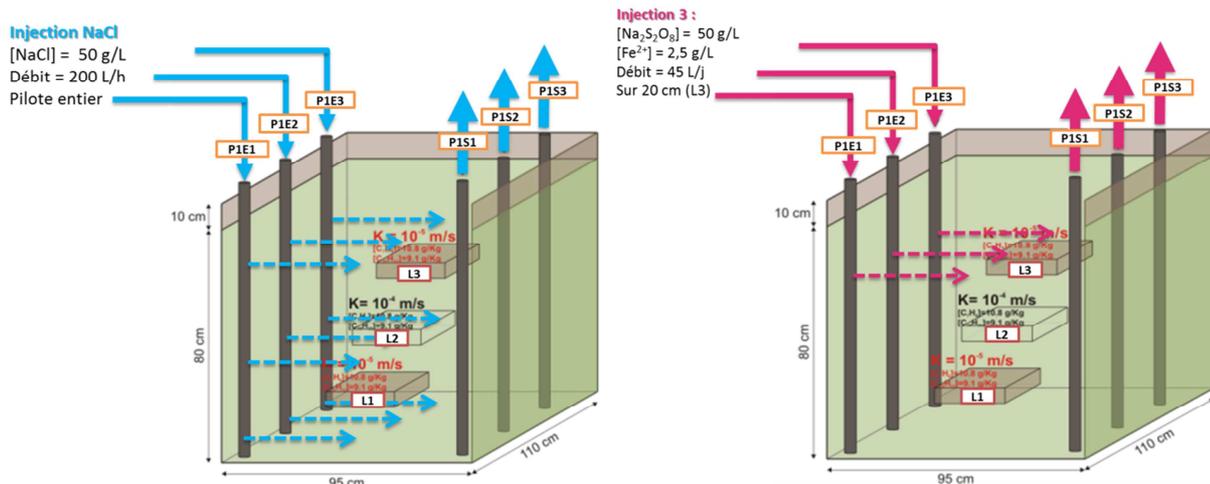


Figure 74. Injection de chlorure de sodium couplé à la troisième injection de persulfate activé au fer(II)

II.6.5. Tensio-actif

Le Tween 80 a été injecté à une concentration de 10 CMC soit 0,150 g/L. L'injection a été réalisée pendant 30 j avec un volume total injecté égal à 2160 L soit plus de 8 volumes de pore (Figure 75). Le débit d'injection journalier est égal à 70 L/j. La solution de tensio-actif en sortie du pilote a été récupérée dans des seaux hermétiques. Un volume de 500 mL d'éthanol a été ajouté pour déstabiliser les micelles formées permettant le transport des polluants. Ensuite, un extrait de cette solution a été analysé en chromatographie gazeuse en mode Head-space selon la méthode décrite dans la partie 2.

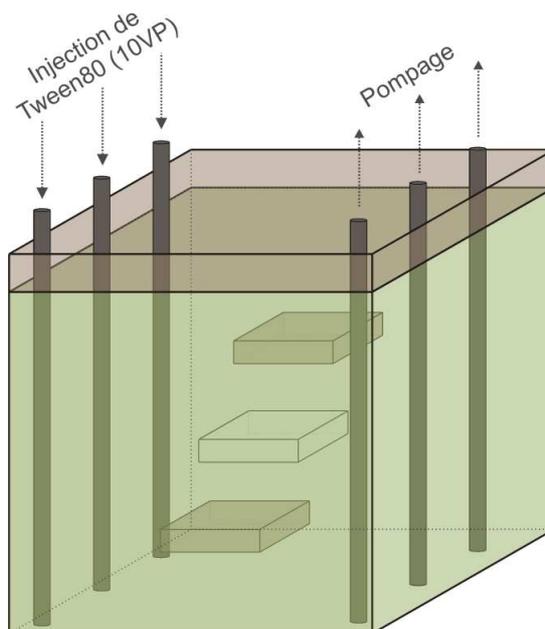


Figure 75. Lavage au Tween 80

II.6.6. *Sparging couplé à l'ozone*

Lors du montage de ce pilote, un tube en PTFE percé a été placé au fond du pilote afin de permettre le bullage d'air dans le pilote (Figure 76). L'air a été injecté à l'aide du compresseur (Michelin) d'une capacité volumique égale à 25 L. Le débit d'air injecté est de 600 L/j et le traitement par sparging a été mis en place pendant 2 semaines. Ensuite le traitement par injection d'ozone a suivi. L'ozone a été produit à l'aide d'un générateur d'ozone (BMT 802) branché à une bouteille d'air. L'injection a été réalisée également à un débit de 600 L/j pendant 2 semaines. Pour permettre la récupération des polluants volatilés lors du traitement, une couche de sable grossier a été placée sur le pilote en zone non saturée. Dans cette couche, un tube PTFE percé a été placé et réaccordé à un sac Tedlar. Ainsi des prélèvements du sac Tedlar directement analysés en chromatographie gazeuse (méthode décrite dans la partie 2) ont été réalisés pour déterminer les flux de polluants sortant par volatilisation.

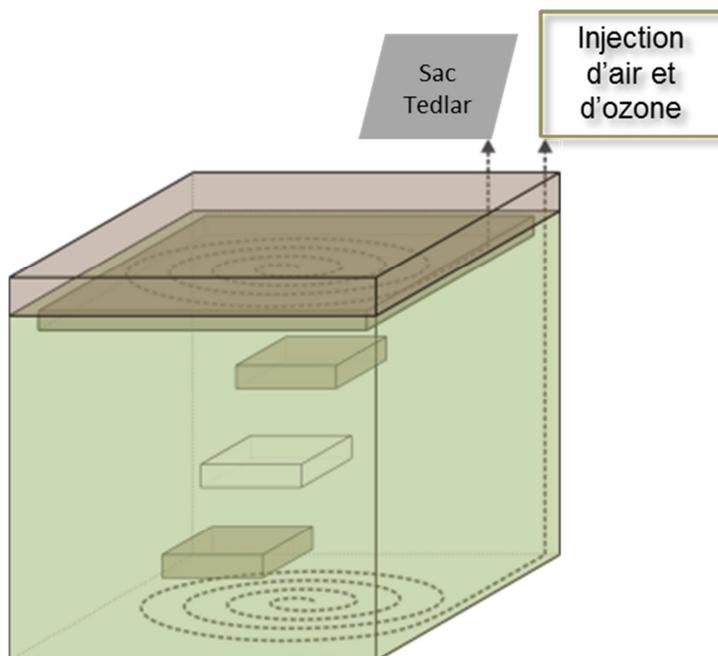


Figure 76. Sparging couplé à l'oxydation par l'injection d'ozone

II.6.7. *Traitement thermique*

Lors du montage du pilote thermique, un serpentin en cuivre a été placé au fond du pilote (Figure 77 et Figure 78). Ce tube en cuivre a été raccordé à un chauffe-ballon où la température a été réglée à une valeur proche de 70 °C. Comme précédemment, les polluants volatilés ont été récupérés dans un sac Tedlar via une zone de sable grossier à l'intérieur de laquelle a été placé un tube PTFE percé. La durée du traitement est de 1 mois.

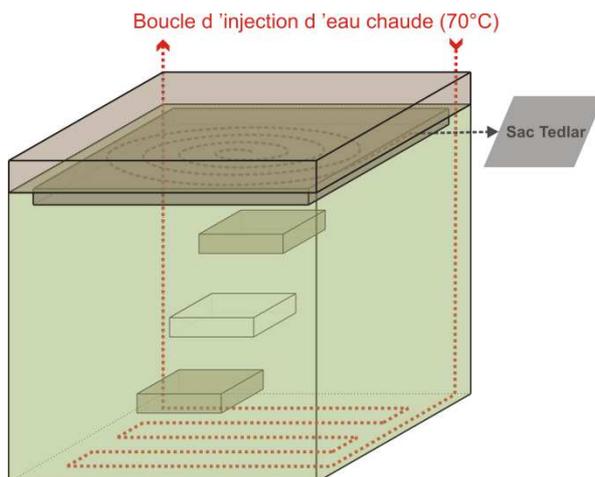


Figure 77. Traitement thermique



Figure 78. Photo traitement thermique

II.6.8. Analyses chimiques au cours des traitements

II.6.8.1. Analyse des polluants solubilisés

II.6.8.1.a. En phase aqueuse

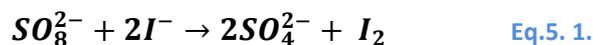
Les polluants ont été prélevés à la sortie des pilotes dans des flacons Head-space de 10 mL puis analysé avec la méthode décrite dans le Chapitre 2. III.2.

II.6.8.1.b. En présence de tensio-actif

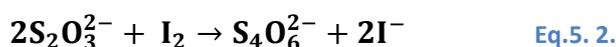
La présence de micelles ne permet pas une analyse reproductible des solutions en sortie des pilotes. L'ajout d'éthanol permet de rompre les micelles et ainsi permet une analyse des solutions (Chapitre 2. II.2).

II.6.8.1.c. Dosage du persulfate

Le dosage des ions persulfate a été réalisé via une réaction intermédiaire entre le persulfate et les ions iodure (Eq.5. 1).



Les ions iodures ont été introduits en excès afin que le persulfate de sodium soit totalement oxydé en di-iode. Cette réaction possède une cinétique assez rapide. Ainsi, le milieu a été placé sous agitation pendant deux heures. Le di-iode formé par l'oxydation du persulfate conduit à une coloration brune marquée dans la solution. Pour finir, le di-iode formé a été titré par du thiosulfate selon l'équation (Eq.5. 2).



Un volume de thiosulfate noté V_{eq} a été injecté dans la solution, jusqu'à décoloration complète de cette dernière. Le volume de thiosulfate introduit nous a permis de déterminer la concentration en persulfate dans notre solution à partir de l'équation (Eq.5. 3).

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \times V_{\text{eq}}}{2 \times V_{\text{solution}}} \quad \text{Eq.5. 3.}$$

Avec

$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$: concentration molaire en persulfate (mol/L)

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$: concentration molaire en thiosulfate (mol/L)

V_{eq} : volume équivalent de thiosulfate introduit (L)

V_{solution} : Volume de solution de persulfate à doser (L)

*II.6.9. Démontage des pilotes**II.6.9.1. Plan d'échantillonnage*

Après traitement, les pilotes ont été démontés suivant le plan d'échantillonnage décrit sur la Figure 79. Le sable a été retiré par couche. Les points rouges et jaunes sur la figure correspondent aux lentilles de faible perméabilité, à l'intérieur desquelles 9 échantillons, avec 3 prélèvements de sol par échantillons, ont été effectués dans des flacons de 75 mL. Ainsi, sur la couche de 13 cm de profondeur et 65 cm de profondeur, 9 points d'échantillonnage ont été réalisés sur les lentilles polluées. De plus, 8 autres points répartis sur l'ensemble du pilote, avec 3 prélèvements par point d'échantillonnage ont été effectués. A 39 cm de profondeur, où se situe la lentille L2 de même perméabilité que le sable constituant le pilote, 9 points d'échantillonnages avec 3 prélèvements par

point ont été effectués sur la maille correspondant à une profondeur de 39 cm.

Une dernière couche de prélèvements a été effectuée uniquement sur le pilote traité au persulfate activé au fer(II). Ces prélèvements ont été effectués à 90 cm de profondeur afin de déterminer la concentration en persulfate au fond du pilote.

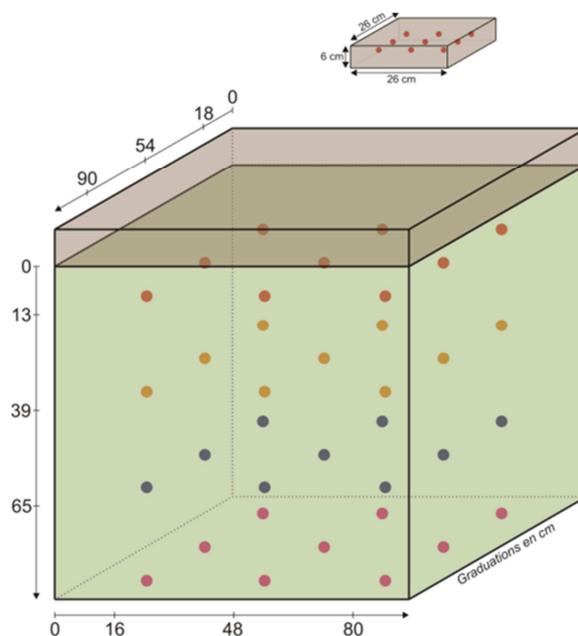


Figure 79. Plan d'échantillonnage après les traitements

II.6.9.2. Extraction des polluants échantillonnés

Les échantillons ont été pesés puis un volume de 10 mL de méthanol a été introduit. Les flacons ont ensuite été placés sous agitation à 300 rpm pendant 24h.

Les échantillons prélevés dans le pilote traité au Tween 80, avant l'injection de méthanol, ont reçu un volume de 2 mL d'éthanol permettant la déstabilisation des micelles et par conséquent la récupération des polluants dans le solvant.

II.6.9.3. Analyse en chromatographie gazeuse

L'analyse en chromatographie gazeuse en mode head-space est décrite dans la partie II.

III. Résultats

III.1. Mise en eau

Le temps de mise en eau a été déterminé par la masse de toluène récupérée en sortie des pilotes. En effet, La masse de toluène contenue dans la

lentille perméable placée au centre du pilote est égale à 56 g. Cette étape de lessivage du pilote a pour but l'élimination du toluène contenu dans la zone perméable. Ainsi, une fois que la masse totale de toluène récupérée est située entre 50 et 65 g (Figure 80), le lessivage à l'eau a été arrêté.

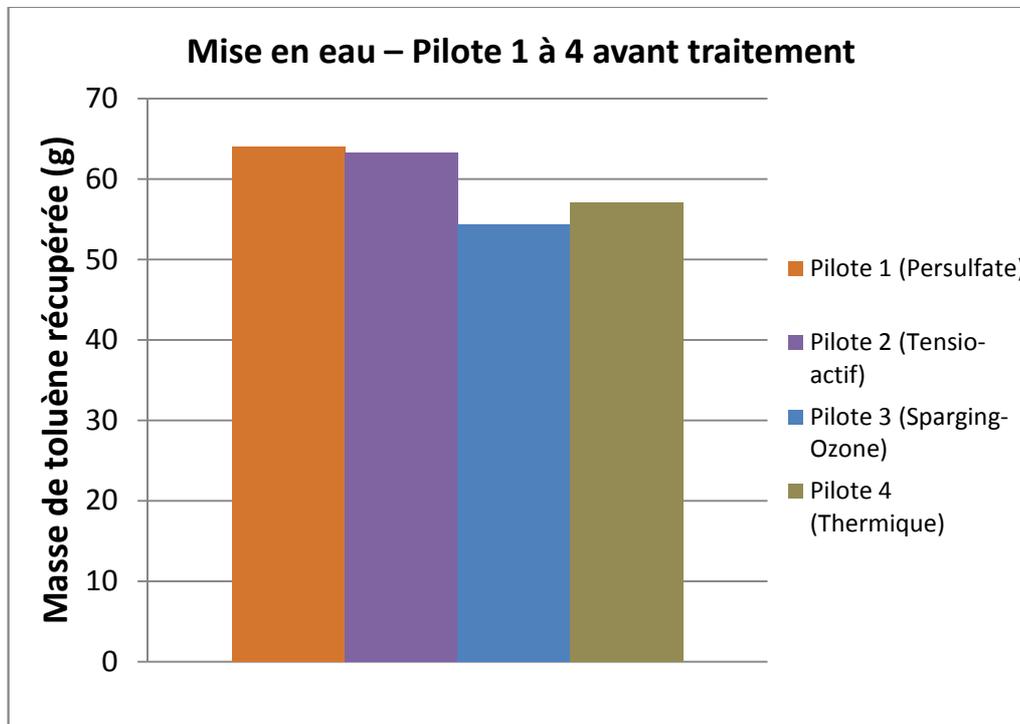


Figure 80. Masse de toluène extraite lors de la phase de lessivage à l'eau

La Figure 81 présente les concentrations en toluène en sortie des pilotes. Ces concentrations sont très variables en fonction du temps. On observe également une diminution de la concentration en toluène après les 40 premiers jours d'injection d'eau.

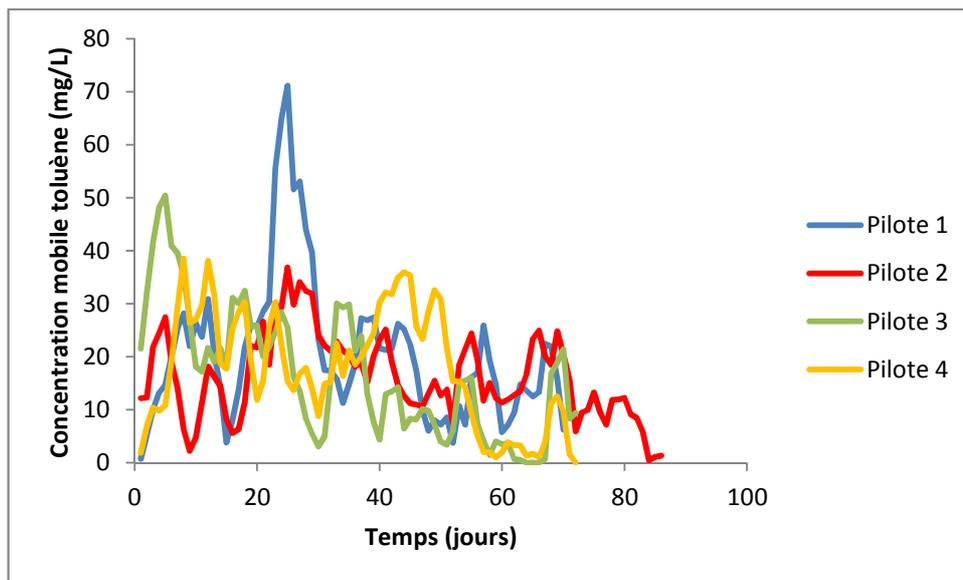


Figure 81. Concentration en toluène extrait par jour lors du lessivage à l'eau

Après cette première étape de lessivage à l'eau, la perte de toluène est comprise entre 50 et 65 g selon les pilotes. Cependant, nous ne pouvons affirmer la perte uniquement du toluène contenue dans la lentille perméable. En effet, une partie du toluène présent dans les lentilles peu perméables a pu également être lessivée.

III.2. Rendements d'élimination globaux

III.2.1. Pilote ISCO – Persulfate activé au fer(II)

La Figure 82 nous présente les rendements moyens obtenus sur les trois lentilles après le lessivage à l'eau suivi du traitement au persulfate activé au fer(II). Les rendements d'élimination sur la lentille 1 placée au fond du pilote proche du piézomètre d'injection P1E3, sont de 50% pour le toluène et 40% pour le décane. La deuxième lentille constituée du même sable que l'ensemble du pilote, présente des rendements d'élimination du toluène et du décane égaux à 55% et 70% respectivement. Les rendements du toluène et du décane obtenus sur la troisième lentille, située en hauteur du pilote face au piézomètre d'injection P1E1 sont respectivement égaux à 57% et 31%. Les rendements sont quasi-égaux entre les trois lentilles. Ceci démontre en premier lieu que le toluène contenu dans la lentille perméable n'a pas été lessivé en totalité lors de la phase d'injection d'eau.

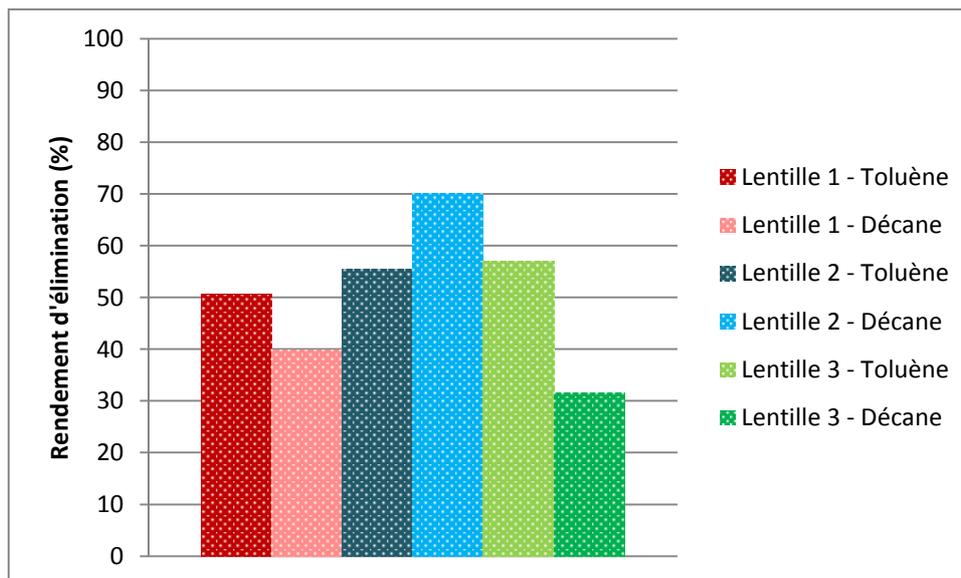


Figure 82. Rendement d'élimination global après traitement au persulfate activé au fer(II)

III.2.2. Pilote - tensio-actif

Les rendements d'élimination obtenus sur les trois lentilles polluées, après le lessivage à l'eau suivi du lessivage au Tween 80 sont présentés dans la Figure 83. Le traitement sur la lentille 1, a éliminé 42% de toluène et 1% de décane. Les rendements d'élimination obtenus sur la seconde lentille, de même perméabilité que le milieu, sont égaux à 78% pour le toluène et 34% pour le décane. Enfin, sur la troisième lentille située en hauteur du pilote, après l'injection de Tween 80, seuls 24% de toluène et 15% de décane ont été récupérés. Sur cette moyenne des prélèvements effectués sur les lentilles peu perméables, on peut voir des rendements nettement plus faibles que sur la lentille perméable située au milieu du pilote. L'hétérogénéité du milieu a donc un rôle majeur dans la distribution de la solution de tensio-actif.

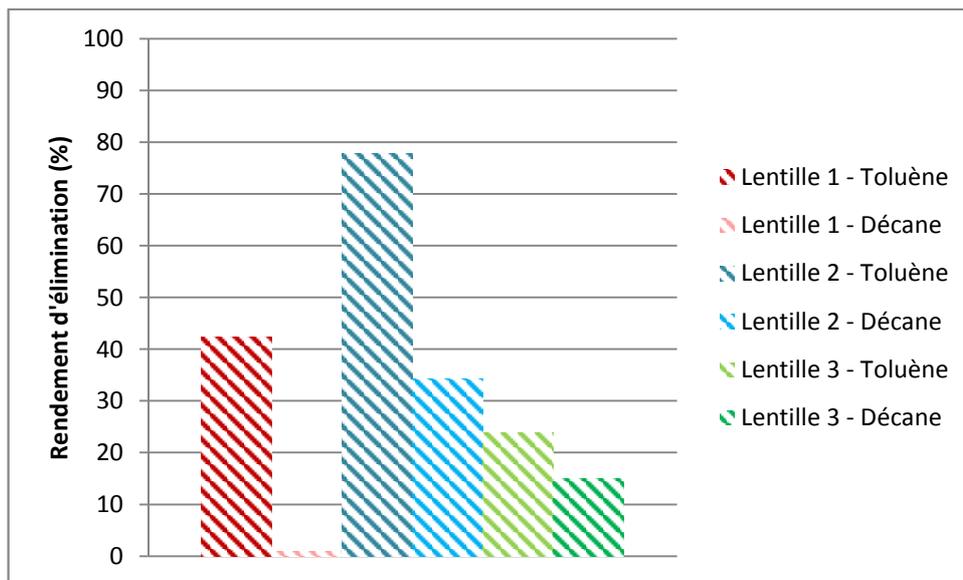


Figure 83. Rendement global après lavage au Tween 80

III.2.3. Pilote – Sparging couplé à l’ozone

Le lessivage à l’eau suivi de l’injection d’air suivie de l’injection d’ozone pendant 1 mois, ont permis l’élimination de 37% de toluène et 36% de décane sur la lentille L1 constituée de sable de faible perméabilité et située en bas du pilote (Figure 84). La seconde lentille, plus perméable, présente des rendements d’élimination de 61% et 75% du toluène et décane respectivement après traitement. Les rendements d’élimination du toluène et du décane, sur la troisième lentille, sont égaux à 34%. Comme pour le traitement au tensio-actif, on observe une nette différence de rendement entre les deux lentilles de faible perméabilité et la lentille perméable.

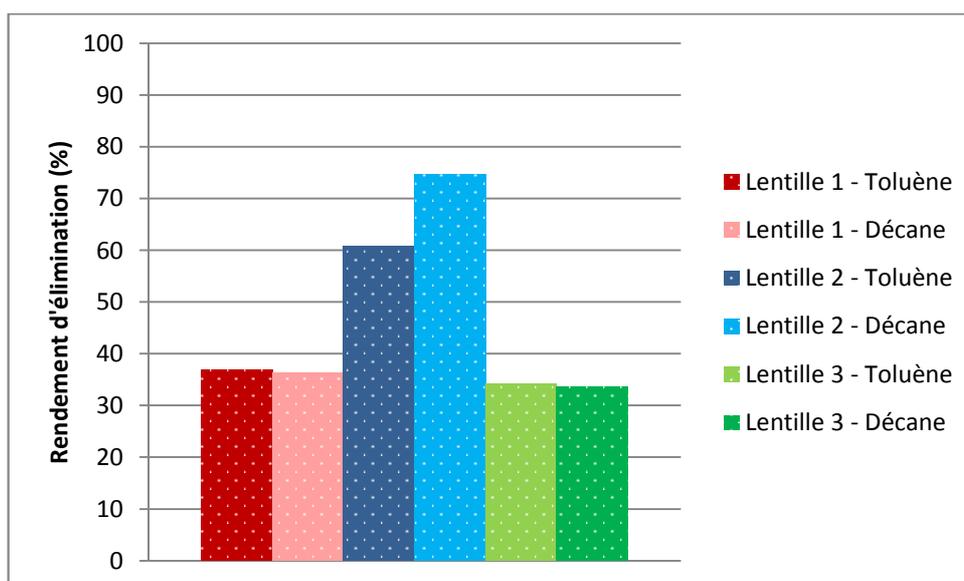


Figure 84. Rendement global après injection d'air et d'ozone

III.2.4. *Pilote – Traitement thermique*

Le lessivage à l'eau ainsi que le traitement thermique appliqué à 70 °C pendant 1 mois, ont permis l'élimination de plus de 98% du toluène et 86% du décane, situés dans la lentille 1, possédant une perméabilité faible (Figure 85). En ce qui concerne la seconde lentille, plus perméable, les deux polluants ont été éliminés en totalité. Seule la lentille 3 présente des rendements d'élimination plus faibles. En effet, 63% du toluène et 39% du décane ont été éliminés sur la lentille 3, de faible perméabilité. La lentille étant placée en hauteur, la distance avec la source de chaleur est plus importante que pour les deux autres lentilles expliquant les rendements d'élimination plus faibles. Ce traitement n'implique pas d'écoulement dynamique à l'intérieur du milieu poreux. En effet, la chaleur va être générée par conduction depuis les parties basses du pilote. Ainsi, pour ce type de traitement, on peut s'affranchir du facteur limitant de l'écoulement dynamique.

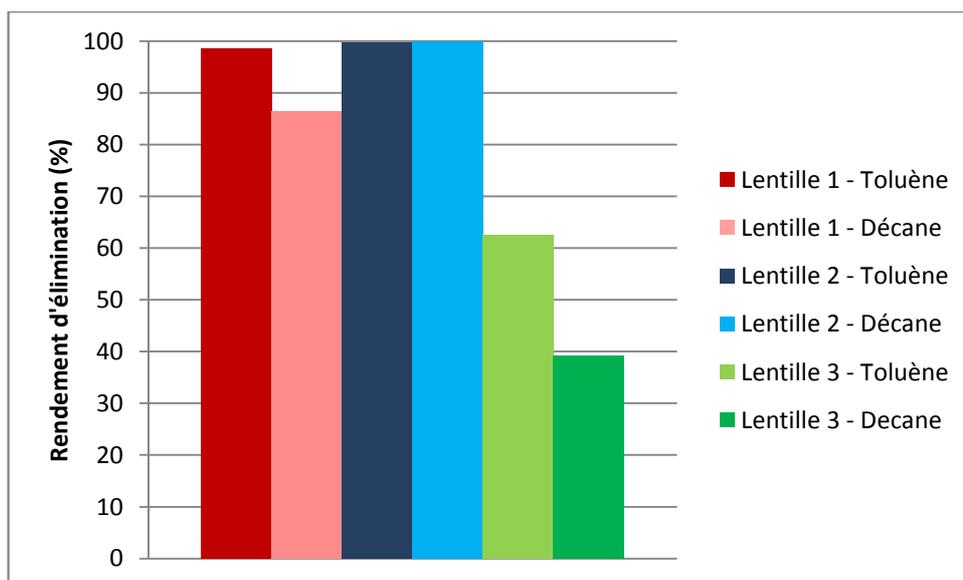


Figure 85. Rendement global après traitement thermique

III.3. Comparaison des résultats pilote/colonne

III.3.1. *Pilote/Colonne traité au persulfate activé au fer(II)*

Les colonnes ont permis de mettre en évidence une efficacité supérieure du persulfate sur les polluants solubles par rapport aux polluants non solubles, dans un milieu perméable homogène. En effet, les radicaux sulfates produits en phase aqueuse vont être consommés en priorité par les polluants solubles. De plus, pour oxyder les polluants moins solubles tels que le décane, des temps de contact importants sont nécessaires. En

effet, l'expérience réalisée sur un mois avec une injection par mois, sur les colonnes polluées au décane/menthol, a montré une élimination de 95% du menthol et 10% du décane. La même expérience réalisée avec une injection par mois sur une durée totale de traitement de deux mois a permis d'éliminer 93% du menthol et 56% du décane. Une part importante de la baisse de rendement par rapport aux colonnes doit être due à l'hétérogénéité.

Les résultats des pilotes montrent des rendements quasi-équivalents entre le toluène et le décane sur les trois lentilles. Dans le pilote l'injection du persulfate sur la lentille placée au centre du pilote a été réalisée à une concentration de 5 g/L, alors que la concentration utilisée pour les lentilles peu perméables est de 50g/L. Cependant il semble évident que le lavage à l'eau a dû lessiver une partie importante des deux substances présentes dans la lentille perméable alors que ce lessivage a été très faible sur les lentilles peu perméables. Il semble donc qu'un rendement plus élevé sur les lentilles perméables lors de l'oxydation soit compensé par un lessivage plus faible.

III.3.2. Pilote/Colonne traités au Tween 80

Les colonnes lavées au Tween 80, ont montré une bonne efficacité de ce traitement sur le toluène dans un milieu poreux homogène et perméable. En effet, le toluène est un polluant possédant une solubilité à l'eau à 25 °C égale à 550 mg/L. En présence de Tween 80, la solubilité du toluène augmente jusqu'à atteindre 1260 mg/L. Dans le cas d'un mélange de polluant ce traitement a montré son inefficacité sur le polluant non soluble. En effet, sur les colonnes polluées au mélange toluène/décane, ce traitement a permis d'éliminer 95% du toluène et seulement 8% de décane.

Sur le pilote, on retrouve ce phénomène avec une forte élimination du toluène contenu dans la lentille perméable, et une faible élimination du décane. En revanche, les rendements obtenus sur les lentilles peu perméables sont très faibles. Le bilan de masse de toluène extrait sur ce pilote a pu être établi car le polluant est récupéré en sortie. La première phase de lessivage à l'eau a permis la récupération de 63,4 g de toluène. La seconde phase de lessivage, cette fois, au Tween 80, a permis la récupération de 25,5 g de toluène. L'extraction finale du toluène présent dans chaque lentille montre une masse de toluène extraite égale à 90,4 g. Or, la masse extraite de toluène calculée à partir des masses récupérées lors des deux phases de lessivage (eau et tensio-actif), est égale 88,9 g (Tableau 55). Ainsi, les masses de toluène restantes calculées à

partir de l'extraction finale ou de l'extraction des solutions de sortie su pilote sont très proches, montrant en outre la qualité analytique générale.

Tableau 55. Bilan massique final du toluène dans le pilote 2 traité au Tween 80

Bilan massique Final	
Masse totale toluène initiale (g)	173,2
Masse extraite lessivage eau (g)	63,4
Masse extraite lessivage TA (g)	25,5
Masse toluène extraite mesurée (g)	88,9
Bilan massique lentilles mesurée (g)	90,7

Le ratio d'élimination du toluène dans l'ensemble des lentilles peut être estimé à partir du pilote traité au persulfate. En effet, dans cette expérience, la lentille L2 placée au centre du pilote n'a quasiment pas été traitée car la concentration de persulfate en contact avec cette lentille est très faible. On estime donc que l'élimination du toluène dans cette lentille est due en quasi-totalité à la phase de lessivage à l'eau. La masse finale de toluène dans la lentille 2 après traitement est égale à 25 g. Or, la phase de mise en eau a permis la récupération de 64 g de toluène. Ainsi, la moitié du toluène contenu dans la lentille perméable a été récupéré. La masse restante de toluène récupérée lors de la phase de mise en eau correspond au toluène contenu dans la lentille L1 et L3. Ainsi, à partir du rendement d'élimination final du toluène dans la lentille L2 et de la masse totale de toluène extraite lors de la phase de lessivage à l'eau, la quantité de toluène éliminée provient à 50% de la lentille L2 et à 50% des deux autres lentilles (Tableau 56).

Tableau 56. Estimation de la répartition de la masse de toluène extraite entre la lentille L2 et les lentilles L1 et L3 après le lessivage à l'eau dans le pilote persulfate.

Masse toluène extraite lessivage eau (g)	64
Rendement élimination toluène L2 (%)	56
Masse toluène extraite L2 (g)	31,472
Masse toluène extraite L1 et L3 (g)	32,528
Ratio L2 (%)	50
Ratio L1 L3 (%)	50

A partir de l'estimation de la masse de toluène extrait lors de la phase de lessivage à l'eau, la masse de toluène extraite lors de la phase de lessivage au Tween 80 a pu être calculée à partir de la loi de Raoult (Tableau 57). On observe que la masse de toluène extraite calculée est légèrement supérieure à la masse de toluène extraite mesurée. La phase de lessivage aux tensio-actifs a permis l'extraction théorique de 27,4 g de toluène de la

lentille L2 en se plaçant à l'équilibre alors que la valeur mesurée est égale à 25,5 g pour l'ensemble des lentilles. Ceci permet de montrer que l'extraction avec le tensio-actif ne conduit pas à des concentrations à l'équilibre sur l'ensemble des lentilles polluées. Ce point est cohérent avec les données de lessivage à l'eau qui montrent des concentrations à l'équilibre en début de lessivage puis qui diminuent d'au moins un facteur 2. Ainsi une proportion des lentilles ne conduit plus à un équilibre de type loi de Raoult, certainement en raison de l'hétérogénéité de celles-ci.

Tableau 57. Rendements d'élimination théoriques et réels du toluène sur le pilote 2 traité au Tween 80

	Lentille 2	Lentille 1 et 3
Ratio lavage eau théorique (%)	50	50
Masse toluène extraite à l'eau mesurée(g)		64,3
Masse toluène extraite selon P1 (g)	32,15	32,15
Masse toluène restante (g)	24,05	
Fraction molaire Toluène	0,52	
Solubilité toluène TA (g/L)	1,266	
Concentration à l'équilibre (g/L)	0,66	
Volume de tensio-actif passé dans la lentille 2	41,5	
Masse toluène extraite lors du lavage TA (g)	27,4	27,4
Masse théorique ? de toluène extraite (g)		119,1
Masse totale de toluène extraite mesurée (g)		88,9
Bilan massique final extraction lentilles (g)		90,7

(Um *et al.*, 2013), ont également étudié la capacité du Tween 80 à extraire du xylène sur un pilote terrain constitué de sable. Cette méthode a permis l'élimination de 53,9% de xylène après le passage d'un volume de pore d'une solution de Tween 80 à une concentration égale à 70 fois la CMC dans un milieu hétérogène.

III.3.3. Pilote/Colonne injection d'air/ozone

Les colonnes ayant été traitées par l'injection de gaz (air et ozone) ont montré, dans un milieu perméable et homogène, des rendements d'élimination dépendant des pressions de vapeurs des polluants. En effet, les colonnes polluées au mélange décane/menthol, ont montré des rendements d'élimination moyens respectifs égaux à 55% et 53% pour l'injection d'air et 49% et 69% pour l'injection d'ozone. La même expérience réalisée sur des polluants possédant des pressions de vapeur élevés (BTX) a montré des rendements égaux à 91%, 96% et 62% après injection d'air et 99%, 92,5% et 66% après injection d'ozone. Nous avons également mis en évidence l'influence de la solubilité des polluants comme

facteur limitant l'efficacité du traitement à l'ozone. En effet, plus les polluants sont solubles plus les rendements sont importants.

Pour les pilotes, dans la zone perméable, on observe une élimination de 60% du toluène et 70% du décane. Les rendements d'élimination des lentilles de faible perméabilité mettent en exergue l'influence de l'écoulement de gaz dans un milieu hétérogène ou les bulles de gaz rencontrent des difficultés pour traverser les zones de faible perméabilité. En effet, l'air lors de son écoulement vertical, va rentrer en contact avec une zone de plus faible perméabilité. Une grande partie de ce flux d'air va contourner cette zone vers des zones de plus forte perméabilité (Reddy & Adams 2001). Une faible partie de ce flux va traverser les lentilles de plus faibles perméabilité dans des zones précises de faible diamètre (Figure 86). Ainsi, le toluène contenu dans ces zones va être rapidement volatilisé en raison de sa pression de vapeur élevée (Chen *et al.*, 1996). Une fois que la totalité du toluène contenue dans ces zones a été volatilisé, le passage de l'air dans ces mêmes zones va permettre la volatilisation nettement plus lente du décane due à sa pression de vapeur très faible. Ce phénomène est bien visible sur la lentille L1 placée au fond du pilote (Figure 87). On peut voir que les rendements d'élimination élevés des deux polluants sont placés dans les mêmes zones de la lentille L1. De même, au centre de la lentille les rendements d'élimination du décane et du toluène sont nuls.

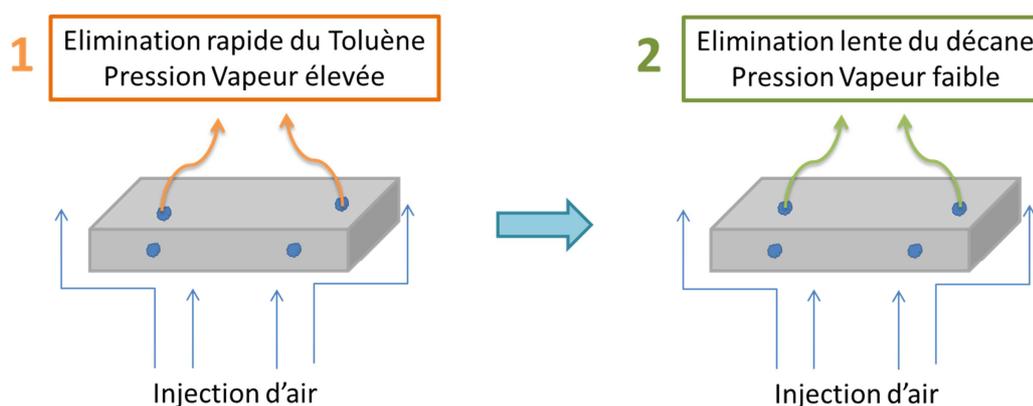


Figure 86. Schéma du passage du flux d'air à travers les lentilles de faible perméabilité

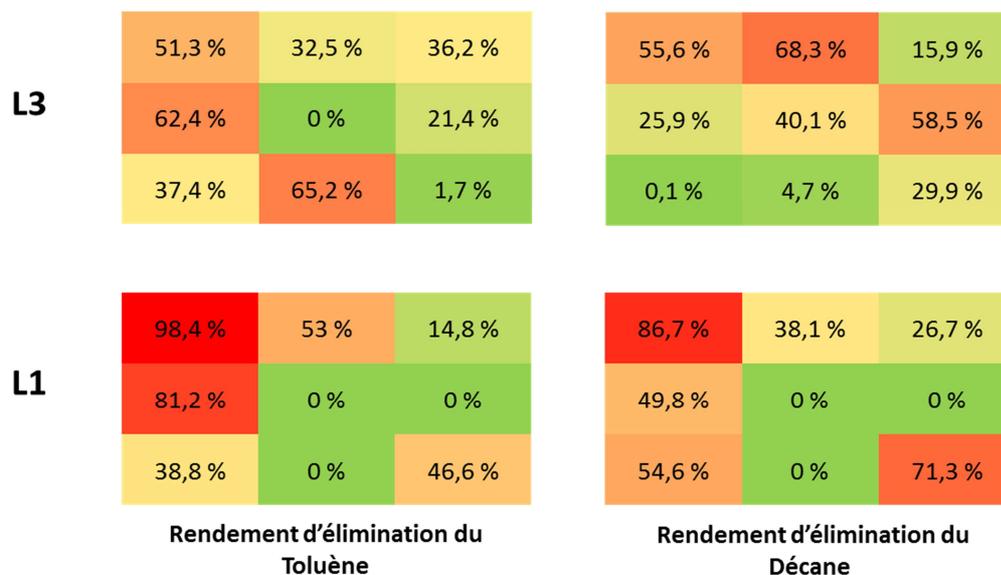


Figure 87. Rendement d'élimination du décane et du toluène sur les lentilles de faible perméabilité (L1 et L3)

III.3.4. Pilote/Colonne - traitement thermique

Le traitement thermique appliqué sur les colonnes a montré une grande efficacité de cette technique sur des polluants présentant des températures d'ébullition faible et des pressions de vapeur élevées. En effet, Le traitement thermique à 80 °C sur le mélange décane/menthol n'a éliminé que 35% de décane et 14% de menthol alors que le même traitement appliqué sur un mélange de BTX a permis une élimination complète de ce mélange. Le rôle de la perméabilité du milieu a également été étudié en colonne. Des colonnes de faibles perméabilités polluées avec le mélange BTX ont montré une faible diminution des rendements d'élimination avec la diminution de la perméabilité du milieu. Sur le pilote, on a une élimination totale du mélange de polluants dans la lentille perméable. On obtient également des rendements d'élimination quasiment totaux dans la lentille 1, qui se situe à proximité de la source de chaleur. Comme pour le traitement thermique appliqué sur les colonnes, l'augmentation de la température au sein du pilote va entraîner les gaz atmosphériques présents dans l'eau à être volatilisés entraînant ainsi les polluants dans la phase gazeuse formée (Johnson *et al.*, 2011). En revanche, la lentille située en hauteur du pilote présente des rendements d'élimination nettement plus faibles. Cependant, on observe le même phénomène que sur les colonnes, les zones de plus faibles hétérogénéités présentent des rendements légèrement plus faibles que les zones perméables.

III.3.5. Hétérogénéités de la distribution du mélange de polluant dans les lentilles après traitements

L'analyse de 9 points sur chaque lentille de faible perméabilité, a permis de réaliser des écarts types sur la distribution des polluants au sein de chaque lentille. La distribution du toluène au sein des lentilles de faibles perméabilités, après l'application des différents traitements, montre une forte hétérogénéité (Tableau 58). Trois zones distinctes sont visibles sur la Figure 88. On observe une forte hétérogénéité de la distribution du polluant dans le pilote après traitement par injection d'air et traitement par oxydation au persulfate sur les lentilles 1 placées en bas du pilote. Dans la seconde zone, la distribution des polluants après l'application des différents traitements dans les lentilles 3 placées en haut du pilote sont proches. La dernière zone correspond au traitement thermique appliqué sur la lentille 1 placée en bas du pilote, et montre une distribution homogène. En effet, ce traitement a permis l'élimination du toluène à plus de 98%. Sur le toluène, l'écart-type n'est pas corrélé à l'efficacité du traitement.

Tableau 58. Hétérogénéité de la distribution des polluants au sein des lentilles après la mise en place des différents traitements

Hétérogénéités Lentilles	Toluène		Décane	
	Lentille 1	Lentille 3	Lentille 1	Lentille 3
Pilote 1 Persulfate				
Rendement Moyen	50,7	57,0	39,8	31,5
Ecart-type	39,0	19,1	20,7	25,3
Pilote 2 Tween 80				
Rendement Moyen	42,3	23,9	0,8	15,0
Ecart-type	21,8	21,2	2,2	18,0
Pilote 3 Sparging				
Rendement Moyen	37,0	34,2	36,3	33,6
Ecart-type	36,5	23,6	32,3	24,2
Pilote 4 Thermique				
Rendement Moyen	98,6	62,6	86,4	39,2
Ecart-type	0,6	22,8	6,3	29,7

En ce qui concerne la distribution du décane après les traitements, il apparaît qu'elle est corrélée avec l'efficacité du traitement. En effet, pour des rendements d'élimination moyens du décane proche de 40%, la distribution du décane dans les lentilles est hétérogène. En revanche pour des rendements moyens d'élimination supérieurs à 80%, la distribution du décane est homogène. Le cas du Tween80 est un peu à part, car, en présence de rendements très faibles, l'hétérogénéité correspond à celle de la fabrication de la lentille polluée.

Les deux traitements engendrant une forte hétérogénéité des deux polluants dans les lentilles de faibles perméabilités sont le sparging et l'oxydation au persulfate de sodium.

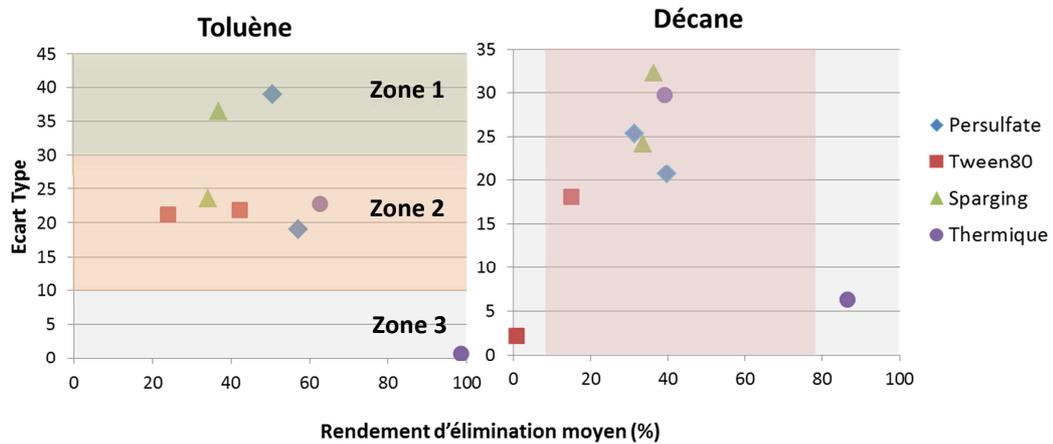


Figure 88. Rendement d'élimination moyen des polluants après la mise en place des différents traitements en fonction des écart-types

III.3.6. Conclusion

Cette dernière expérience réalisée sur des volumes importants nous a permis de mettre en évidence la complexité des phénomènes intervenant lors de traitement *in-situ*. En effet, le comparatif des traitements *in-situ* réalisé sur les colonnes nous a permis de montrer l'efficacité de cette technique dans un milieu poreux homogène de faible volume poreux. L'ensemble des techniques a permis une élimination moyenne des polluants cibles du type BTEX, hormis le traitement thermique qui a permis une élimination presque totale.

Le pilote a pour rôle de déterminer l'influence de l'écoulement hydrodynamique sur le traitement *in-situ*. Par exemple, le traitement au persulfate de sodium activé au fer(II) ne permet pas une élimination optimale du polluant cible en raison de l'effet densitaire induisant un écoulement vertical de la solution. Cependant, cet effet densitaire a permis le piégeage de l'oxydant dans les zones de plus faible perméabilité.

Le pilote lessivé au Tween 80 a permis de mettre en évidence l'influence de la perméabilité du milieu poreux. La zone perméable a pu être lessivée par l'injection d'eau dans un premier temps, puis par l'injection de 9 volumes de pores de Tween 80 à 10 CMC. Ainsi, 78% de toluène contenue dans la lentille perméable a été éliminé. Le rendement d'élimination moyen du toluène sur les deux lentilles de plus faible perméabilité est égal à 39%. Ainsi, le ratio $\frac{m_{\text{Toluène extrait de L2}}}{m_{\text{Toluène extrait de L1etL3}}}$ est égal à 2 pour une perméabilité de la

lentille L2, 10 fois supérieur aux deux lentilles de faible perméabilité. Ainsi, l'efficacité de cette technique est directement influencée par la perméabilité du milieu poreux. Cependant, en prolongeant l'injection de la solution de Tween 80 dans le milieu, on pourrait obtenir une élimination complète du toluène contenue dans la lentille perméable.

L'injection d'air suivi de celle d'ozone s'effectue de manière verticale. Cette expérience a permis de mettre en évidence l'influence d'écoulement de gaz au sein du milieu poreux. En effet, le gaz ne s'écoule pas de manière homogène, il suit des chemins préférentiels dus à la perméabilité du milieu. Le gaz s'écoule nettement plus efficacement dans un milieu perméable que dans un milieu non perméable.

IV. Modélisation

Les expériences réalisées sur les pilotes ont été modélisées afin de mieux comprendre les mécanismes intervenant lors des traitements. La modélisation du mouvement des bulles d'air formées lors de la mise en place des techniques de sparging et du thermique sont très complexes. Aussi, cette partie s'intéressera uniquement à la modélisation de la phase de lavage à l'eau ainsi qu'à la mise en place des traitements par injection d'oxydant et de tensio-actif.

La modélisation de l'écoulement au sein de notre milieu poreux et du transport non-réactif a été réalisée à partir du logiciel Modflow/MT3D (Prommer, Barry, et Zheng 2003). La modélisation des réactions chimiques ainsi que de la dissolution des polluants a été réalisé à partir du logiciel PHT3D (Prommer *et al.*, 2001).

IV.1. Paramètres des modèles

IV.1.1. Géométrie

Le modèle réalisé est un modèle 3D dont les dimensions sont présentées dans le Tableau 59.

Tableau 59. Dimensions des modèles en trois dimensions représentant les pilotes

X (m)	0,95	Dx	0,01
Y (m)	1,1	Dy	0,01

L'ensemble des modèles 3D construits ont été réalisés en 3 dimensions. Dans la direction verticale, le modèle a été divisé en 23 couches. Cela a permis de diviser chaque lentille de sols pollués présent dans le modèle en trois couches (Figure 89). L'épaisseur des couches varie entre 2 et 4 cm, excepté les couches inférieures et supérieures qui font environ 9 cm

d'épaisseur. Dans la direction horizontale, plusieurs tests ont été réalisés et ont montré que les cellules de 2 x 2 cm ne permettent pas de saisir correctement le comportement des polluants aux limites des cellules. Ainsi, la taille des cellules a été diminuée à 1 x 1 cm conduisant à un modèle comportant 220 000 cellules ce qui entraîne un temps de calcul de plusieurs heures lors du traitement des données sous PHT3D.

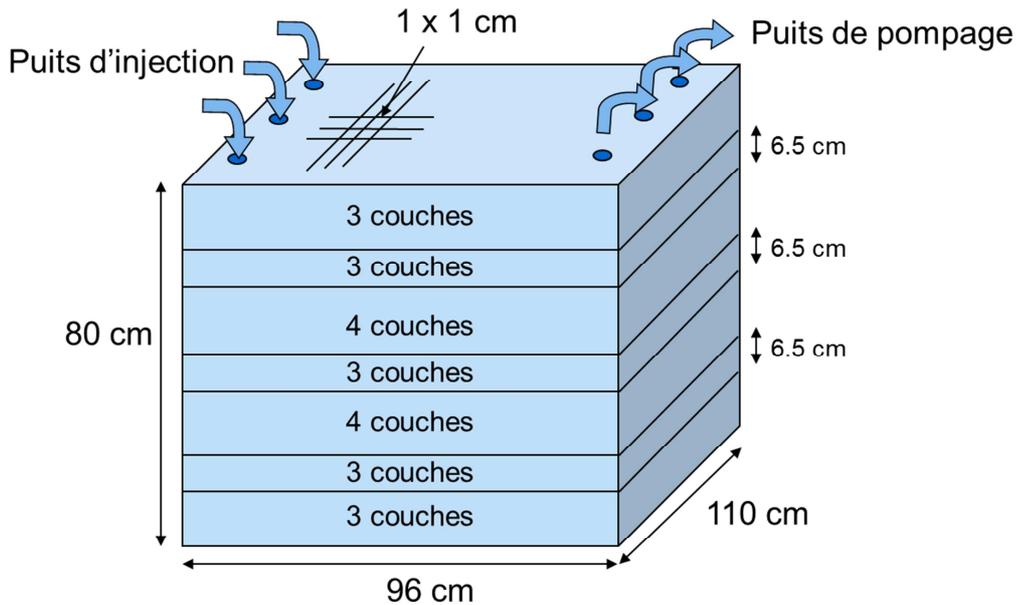


Figure 89. Géométrie du pilote 3D

IV.1.2. *Écoulement*

Les perméabilités du milieu poreux et des lentilles polluées ont été estimées par la loi de Darcy appliquée sur des colonnes (Tableau 60). Les modèles réalisés ont été testés en appliquant soit des lentilles homogènes, soit des zones hétérogènes au sein des lentilles. Les conditions d'écoulement sont simples lors de la première phase d'injection d'eau. En effet, les puits d'injection et de pompage du pilote 3D sont contrôlés. En revanche, lors de la mise en place des traitements, les propriétés physico-chimiques des produits injectés, comme la densité, peuvent influencer les conditions d'écoulement dans le pilote. Pour le traitement aux tensio-actifs, l'effet densitaire de la solution de tensio-actif est négligeable due à la faible concentration injectée. À l'inverse, pour le persulfate, les concentrations injectées varient entre 5 et 50 g/L entraînant des effets densitaires à prendre en considération. La prise en compte de ces effets a

été réalisée en utilisant Seawat couplé à MT3DMS et Modflow (Langevin *et al.*, 2003). Aucune des options spécifiques n'ont été utilisées dans Seawat.

Tableau 60. Perméabilités du milieu poreux et des lentilles (m/s) mesurées sur des colonnes

	Perméabilité (m/s)
Milieu poreux	4.10^{-4}
Lentilles	3.10^{-5}

IV.1.3. Transport

La dispersivité longitudinale varie entre 1 et 2 cm, tandis que le ratio de dispersivité transversal/longitudinal ou vertical/longitudinal est maintenu à une valeur de 0,1, conduisant à une dispersivité transversale variant entre 1 et 2 mm. Dans MT3DMS, l'option TVD est utilisée car les dispersivités latérales et verticales sont plus petites que la taille de la cellule.

IV.1.4. Réactions

Le logiciel PHT3D permet d'estimer le flux molaire de polluant dissous dans le pilote à partir de l'équation Eq.5. 4.

$$\frac{\partial_c C}{\partial_t} = k_{di} \times X_i (C_{eq} - C) \quad \text{Eq.5. 4.}$$

Où k_{di} représente la constante de dissolution (T^{-1}), X_i est la fraction molaire du polluant présent dans le mélange NAPL, C_{eq} correspond à la solubilité du polluant en phase pure et C correspond à la concentration en polluant dans la phase liquide. La saturation initiale en polluant dans la phase NAPL qui est renseignée dans PHT3D, considère les espèces comme immobiles.

Pour le persulfate, la réaction est considérée comme complète entre le toluène ou le décane avec le persulfate

IV.1.5. Etapes de modélisation

La première étape concerne la phase de lavage à l'eau. Cette période a duré 80 j. Après cette première phase, la distribution des NAPLs et des polluants dissous ont été enregistrés et réutilisés comme conditions initiales lors de la mise en place des traitements. Pour le tensio-actif, la composition de la solution de tensio-actif doit être ajoutée dans base de données. La dissolution du toluène en présence du tensio-actif est simulée par l'augmentation de la valeur de la solubilité du toluène en présence de tensio-actif. Cet accroissement est possible si la concentration en tensio-actif est supérieure à un seuil donné (plusieurs fois la CMC), de manière à ce que le tensio-actif soit en mesure de former des micelles. La valeur de ce seuil a été testée lors de la simulation réalisée.

IV.2. Modélisation de la première phase de mise en eau

Afin d'estimer le flux de toluène lessivé lors de la phase de mise en eau, un modèle homogène a été construit. Ce modèle a été mis en place à partir des données expérimentales connues, telle que la perméabilité du milieu poreux ainsi que sa porosité. De plus, ce modèle fait également intervenir des lois physico-chimiques (loi de Raoult) afin d'estimer la dissolution du toluène lors de l'écoulement d'eau. Le pilote ainsi que la lentille polluée située au centre du pilote sont composés de sable possédant une conductivité hydraulique égale à $4 \cdot 10^{-4}$ m/s et une porosité égale à 30%. Les lentilles de plus faibles perméabilités possèdent quant à elle une conductivité hydraulique égale à $3 \cdot 10^{-5}$ m/s et une porosité égale à 31%. Le flux d'eau s'écoulant à travers le pilote est égal à 45 L/j soit $0,045 \text{ m}^3/\text{j}$ répartis sur trois forages d'injection et trois forages d'extraction.

La première étape de modélisation a été effectuée en utilisant un modèle constitué de sable homogène. Le sable constituant les lentilles polluées a donc été assimilé au sable composant le pilote. Deux cas ont été testés. Dans le premier cas, la dispersivité longitudinale et transversales sont respectivement égale à 1 cm et 1 mm. Dans le deuxième cas, ces valeurs ont été doublées.

A la sortie du pilote, les concentrations en toluène modélisées ont été comparées aux concentrations en toluène mesurées en sortie du pilote (Figure 90). Les concentrations mesurées ont montré une variabilité temporelle très élevée. La concentration moyenne de toluène, mesurée en sortie des pilotes est égale à 20 mg/L pendant les 40 premiers jours. Ensuite, ces concentrations diminuent pour atteindre une concentration inférieure à 10 mg/L à 80 j. Le modèle homogène, sans ajustement, a donné des concentrations similaires à celles mesurées en moyenne pendant les 40 premiers jours. Cependant, les concentrations du modèle après 40 j diminuent très lentement et ne correspondent pas aux valeurs mesurées.

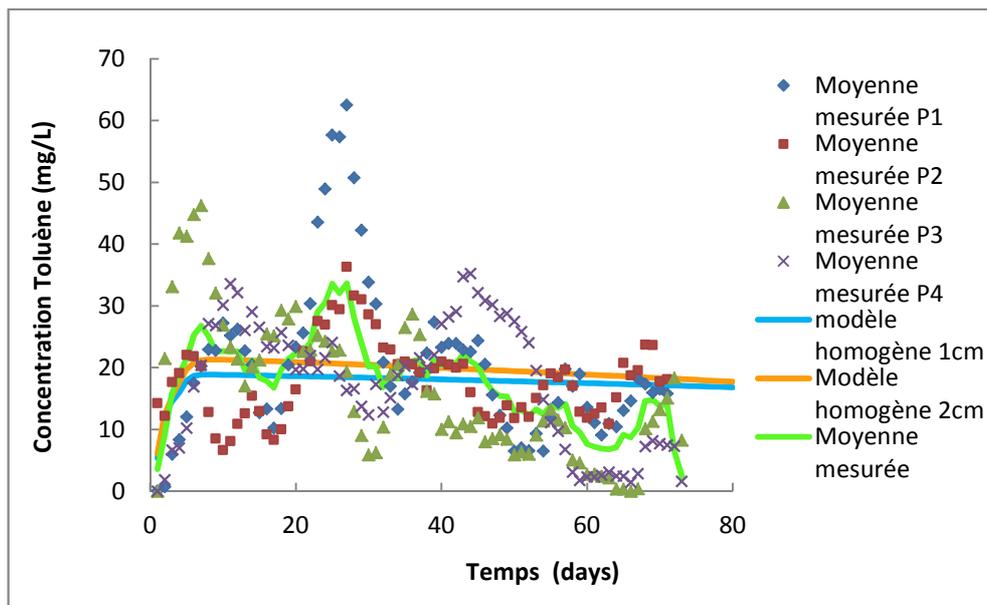


Figure 90: Comparaison des concentrations en toluène mesurées en sortie des pilotes (mg/L) et des concentrations calculées (mg/L) par le modèle. Les points représentent les valeurs mesurées moyennées sur 5 jours afin de diminuer la variabilité. La courbe moyenne correspond aux moyennes des concentrations des quatre pilotes alors que les deux courbes Homogène correspondent aux concentrations moyennes calculées à partir du modèle avec une dispersivité de 1cm et de 2cm.

La diminution des concentrations mesurées peut être expliquée par la présence de petites zones de NAPL qui n'ont pas été en contact avec le flux d'eau, comme le montrent certains auteurs (Soga 2004). A partir de cette hypothèse, le modèle a été modifié en faisant intervenir des zones d'hétérogénéité dans les lentilles polluées. Dans chaque lentille, des blocs de plus faible perméabilité ont été implantés (Figure 91 et Tableau 61). Quatre schémas d'hétérogénéités ont été testés. Le premier schéma représente la lentille polluée à l'intérieur de laquelle sont placées quatre blocs possédant des perméabilités plus faibles que le sable de la lentille mais également des concentrations en polluants plus élevées (Figure 91a). Le second schéma ainsi que le troisième sont représentés par une lentille de 26 x 26 cm dont les bords (1 cm) possèdent une perméabilité plus élevée. Des blocs de plus faibles perméabilités et possédant des concentrations en polluants plus élevées sont inclus dans la lentille (3 pour la Figure 91b et 8 pour la Figure 91c). Ces deux schémas ont été choisis car il est possible que lors du montage du pilote et plus particulièrement lors du démoulage de la lentille, le sable avoisinant et le sable peu perméable aient été mélangés sur les bords de la lentille. Enfin, le dernier schéma (Figure 91d) est représenté par une lentille de 26 x 26 cm à l'intérieur de laquelle sont positionnées trois lignes de même perméabilité que le sable de lentilles mais avec une concentration en polluants plus élevée. Ces

zones sont simplifiées, cependant, il n'y a pas de moyen plus précis pour décrire l'hétérogénéité des lentilles lors de leur mise en place dans le pilote.

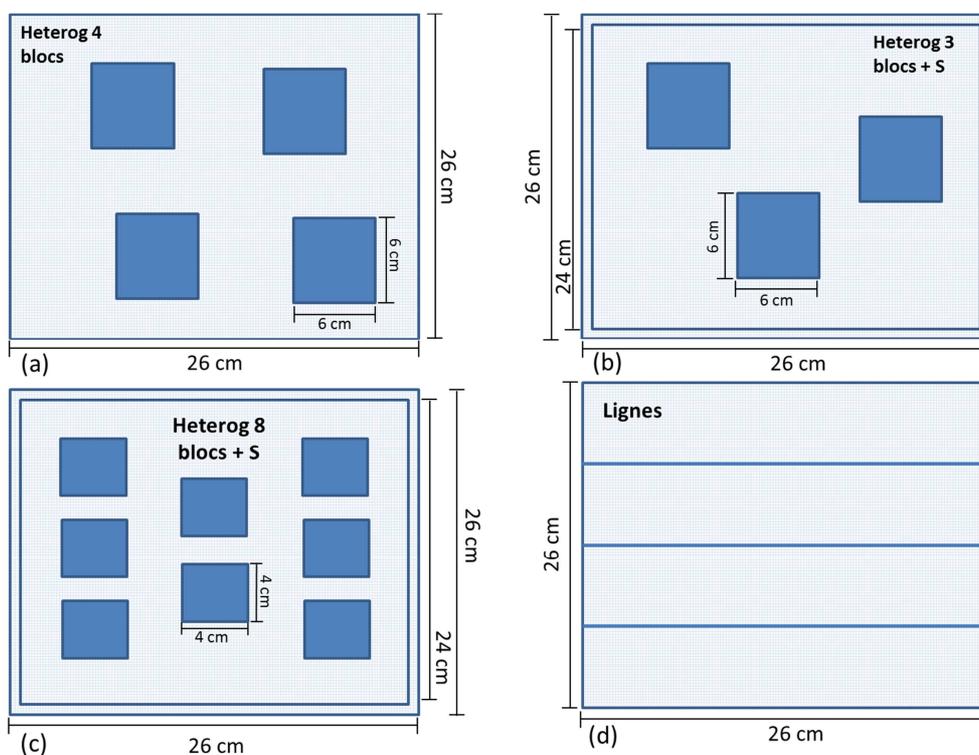


Figure 91. Différents schémas d'hétérogénéité appliqués dans les différents modèles réalisés. Dans chaque schéma d'hétérogénéité, les perméabilités à l'intérieur des blocs sont les mêmes, elles sont inférieures à la perméabilité du sable restant dans la lentille. Quatre schémas d'hétérogénéités ont été testés (a : hétérogénéité 4 blocs, b : hétérogénéité 3 blocs+S, c : hétérogénéité 8 blocs+S et d : lignes).

Tableau 61. Distribution de la perméabilité et des fractions molaires du décane et du toluène présents dans les lentilles et dans les blocs de plus faible perméabilité des différents schémas d'hétérogénéités utilisés dans les modèles.

Modèles	Propriétés	Lentille placée au milieu	Blocs placés au milieu de la lentille du milieu	Lentilles placées en haut et en bas du pilote	Blocs placés en haut et en bas du pilote
Homog	Perméabilité (m/j)	34,56		2,5	
	[Décane] (mol/L)	0,25		0,25	
	[Toluène] mol/L)	0,47		0,47	
Heterog 4 blocs	Perméabilité (m/j)	70	14	5	1
	[Décane] (mol/L)	0,13	0,51	0,13	0,51
	[Toluène] (mol/L)	0,23	0,93	0,23	0,93
Heterog 3 blocs + S	Perméabilité (m/j)	34,56	7	5	0,5
	[Décane] (mol/L)	0,19	0,59	0,19	0,59
	[Toluène] (mol/L)	0,35	1,08	0,35	1,08
Heterog 8 blocs + S	Perméabilité (m/j)	34,56	14	5	0,5
	[Décane] (mol/L)	0,19	0,49	0,19	0,49
	[Toluène] (mol/L)	0,35	0,9	0,35	0,9
Lignes	Perméabilité (m/j)	34,56	34,56	5	5
	[Décane] (mol/L)	0,06	0,11	0,06	0,11
	[Toluène] (mol/L)	0,12	1,86	0,12	1,86

Les résultats des différentes simulations effectuées sont présentés sur la Figure 92. Dans un premier temps, les concentrations en toluène augmentent d'une manière différente selon les schémas d'hétérogénéités. Les zones perméables sont lavées en premier expliquant l'augmentation de la concentration en toluène en sortie du pilote. Après quelques dizaines de jours, les concentrations en toluènes diminuent, correspondant aux zones de plus faibles perméabilités qui vont être lavées mais plus lentement. On obtient ainsi, une diminution significative de la concentration en toluène en sortie, par rapport au modèle homogène. Pour les schémas d'hétérogénéité nommés « Het_3blocs+S » et « Het_8blocs+S », incluant une zone de 1 cm plus perméable autour de chaque lentille, les concentrations rencontrées lors des premiers jours d'injection sont élevées. Ce phénomène provient de la zone perméable polluée, située autour de la lentille. Ainsi, dans cette zone, les NAPLs présents au bord de la lentille vont être lessivés dès les premiers jours de lavage à l'eau. Une fois cette zone autour de la lentille lessivée, la concentration en toluène diminue, due à la présence des blocs peu perméables.

On peut également remarquer que le nombre de blocs sur les deux schémas faisant intervenir un contour de lentille perméable, n'influence pas les concentrations en sortie du pilote. Le modèle faisant intervenir les lignes, est le seul qui présente un rapport de plus de 2 entre les

concentrations de toluène en début et en fin d'expérience. Toutefois, dans ce modèle, la dissolution du toluène est trop faible par rapport aux concentrations cumulées mesurées à la sortie des pilotes. Les modèles ne permettent pas de reproduire les variations importantes de concentration observées en sortie des pilotes. Cependant, les concentrations modélisées et cumulées (Figure 92b) correspondent aux concentrations mesurées cumulées lors de cette première phase soit après 80 j de lessivage à l'eau.

Bien qu'aucun modèle ne soit en capacité de suivre exactement les concentrations en toluène mesurées à la sortie des pilotes, le modèle correspondant au schéma incluant le contour des lentilles perméable avec la présence de 3 blocs de plus faible perméabilité a été choisi comme point de départ pour les simulations des traitement au persulfate activé au fer(II) ainsi que pour l'injection de tensio-actif.

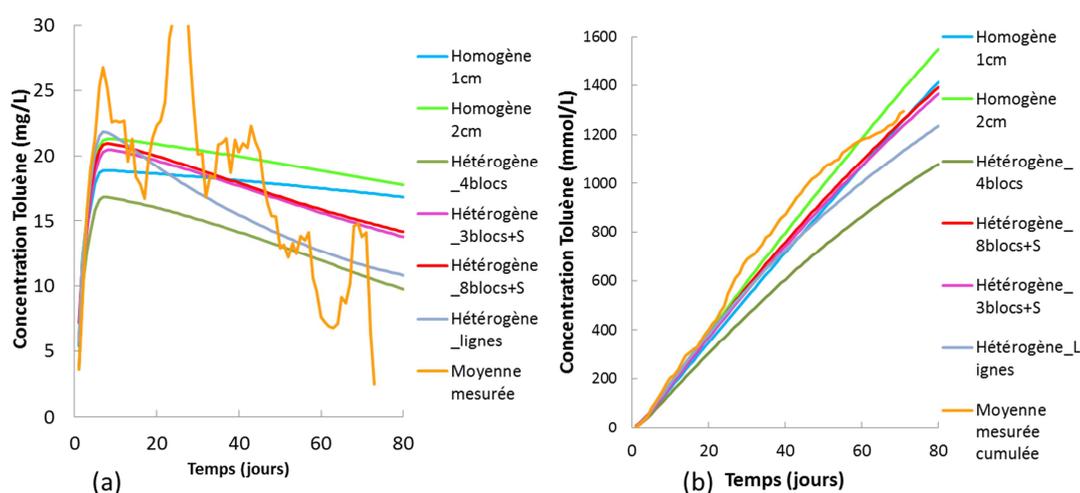


Figure 92: Modèles réalisés selon les différents types d'hétérogénéité. Les courbes Homogène correspondent aux modèles homogènes réalisés avec une dispersivité de 1 et 2 cm. Les courbes Hétérogénéité_blocs correspondent aux modèles faisant intervenir les différentes hétérogénéités. Les courbes moyennes correspondent aux moyennes mesurées en sortie des pilotes.

IV.3. Modélisation du traitement par lavage au Tween 80

La phase d'injection du tensio-actif a duré 21 j et a commencé après la phase de lessivage à l'eau. La solution de tensio-actif a été injectée avec un débit plus important que lors de la phase d'injection d'eau. En effet, ces débits sont compris entre 60 et 180 L/j alors que lors de la phase de lessivage à l'eau le débit d'injection était égal à 45 L/j. La Figure 93, montre l'évolution temporelle de la concentration moyenne de toluène à la sortie du pilote. Ces concentrations obtenues lors de la modélisation de ce

traitement sont en moyenne 25% plus élevées que les concentrations mesurées. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les concentrations en toluène lors de la simulation du lessivage à l'eau ont été surestimées par rapport aux concentrations mesurées. Après 5 j d'injection, les variations de concentrations indiquées par le modèle montrent une tendance similaire à celles mesurées. Il semble que ces variations de concentration correspondent aux variations de vitesse d'écoulement. Les variations de concentrations sont moins élevées que les variations du débit, il n'y a donc pas un effet de dilution strict : les concentrations en toluène sont diluées lors des phases de haut débit mais la dissolution du toluène augmente également conduisant à des variations plus faibles que celles du débit.

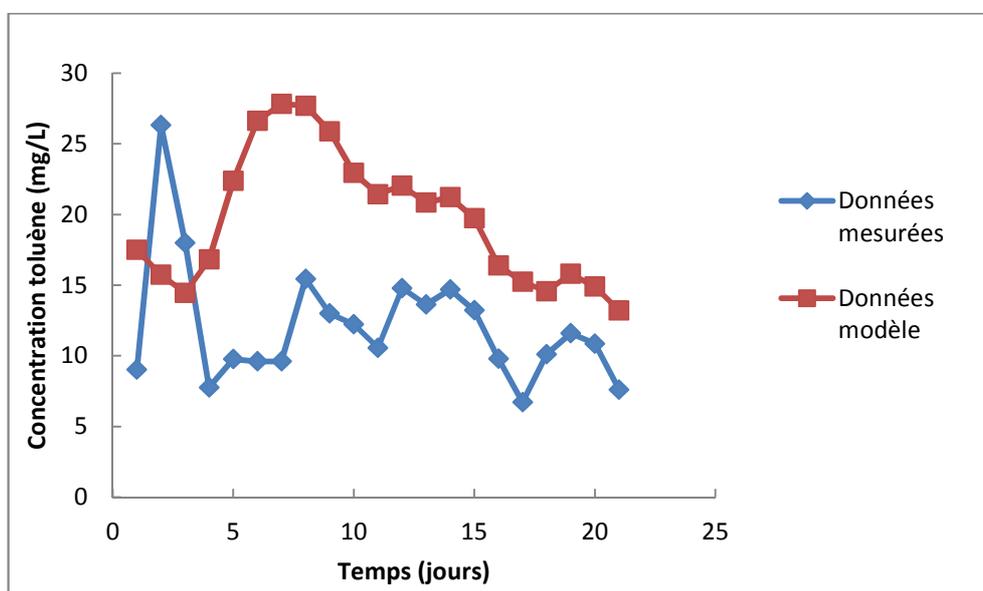


Figure 93. Evolution temporelle de la concentration en toluène (mg/L) lors de la phase d'injection du Tween 80, mesurées ainsi que les valeurs obtenues à partir du modèle avec un débit d'injection de la solution de Tween 80 variant entre 60 et 180 L/j.

La quantité de toluène de la phase de NAPL contenues dans les lentilles après l'injection de Tween 80 est présentée sur la Figure 94. Cette figure montre une forte diminution de la quantité de toluène après l'injection du tensio-actif. En effet, les quantités de toluène diminuent fortement à partir du 80^{ème} j.

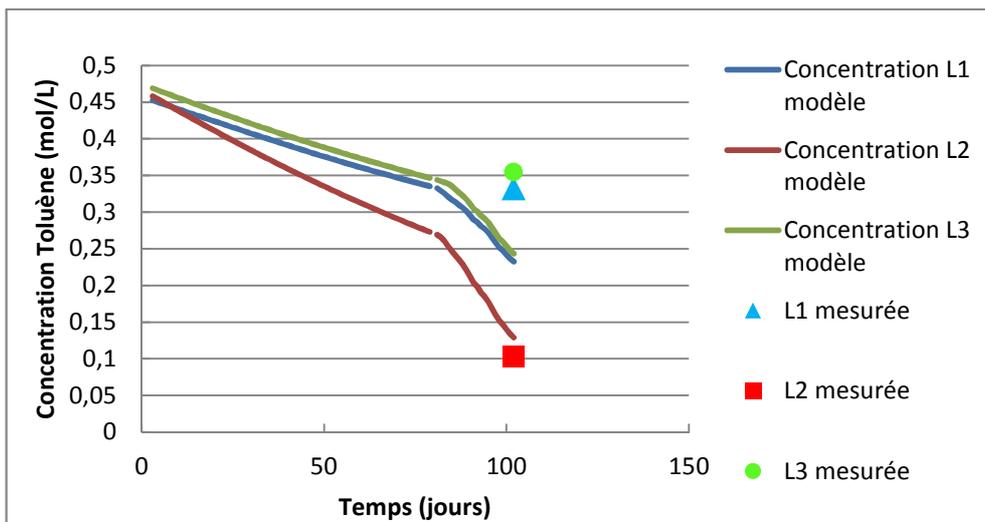


Figure 94. Evolution temporelle de la concentration de toluène dans les trois lentilles polluées, modélisées et mesurées, incluant la phase de lessivage à l'eau et au tensio-actif.

Les saturations en toluène, mesurées après le traitement sont égales à 7%, 2% et 7,6% pour la lentille placée en bas, au milieu et en haut du pilote respectivement. Le modèle quant à lui donne une saturation finale égale à 5,2%, 2% et 5% respectivement pour les trois lentilles du bas vers le haut. On observe donc une légère surestimation de la quantité de toluène éliminée par le modèle par rapport aux valeurs mesurées.

IV.4. Pilote persulfate

Les dates d'injection de persulfates ainsi que de lavages à l'eau sont présentées sur la Figure 95.

Afin de prendre en considération les effets densitaires due à l'injection de persulfate, les modèles de l'injection de cet oxydant ont été effectués à l'aide de Seawat. Le modèle a été réalisé en deux étapes : un traceur ayant la même concentration que le persulfate a été injecté avec Seawat ensuite le logiciel PHT3D a été lancé sur la base des vecteurs vitesses simulés par Seawat, permettant ainsi de prendre en compte les effets densitaires ainsi que les réactions chimiques intervenant.

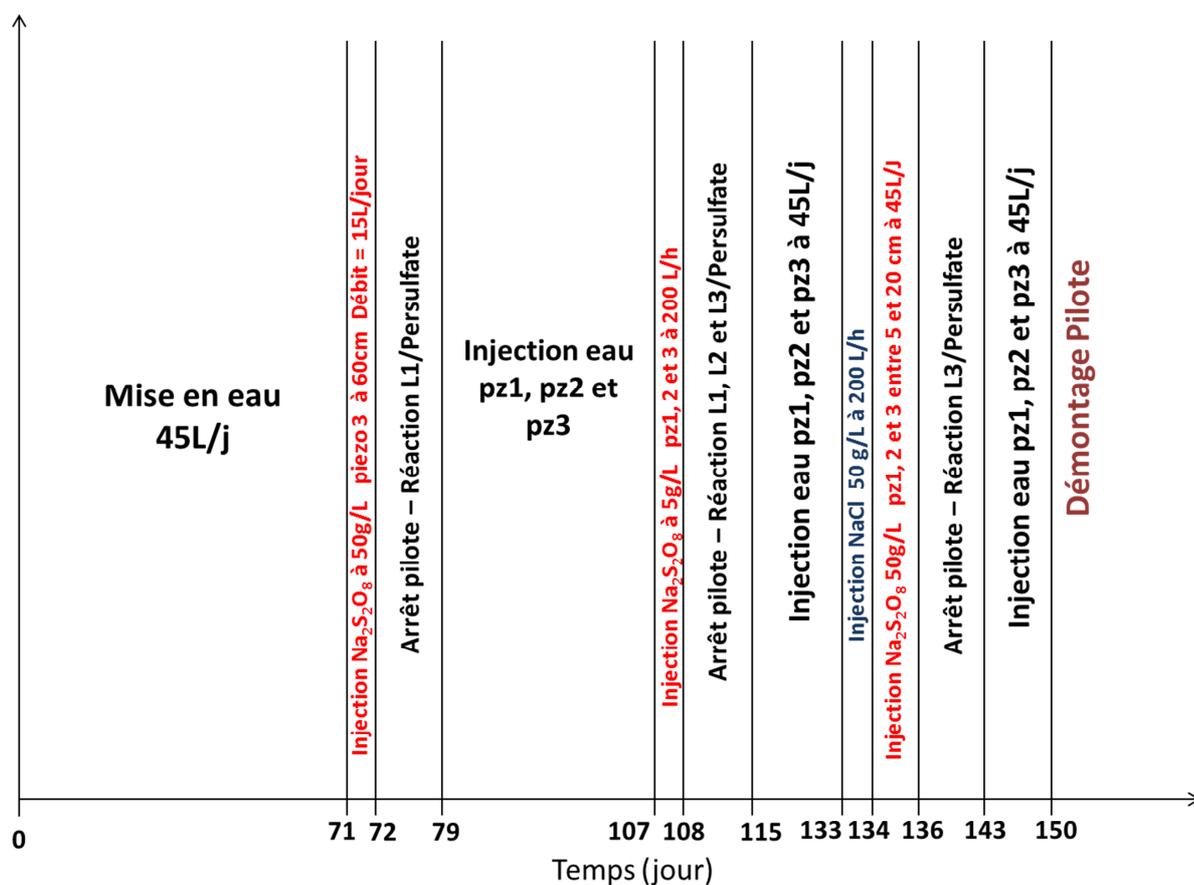


Figure 95. Injection réalisée sur le pilote persulfate

IV.4.1. Effets densitaires

Au cours de la première phase d'injection du persulfate de sodium activé au fer(II) à une concentration de 52,5 g/L a été injecté dans un seul puits situé en face de la lentille L1 placé en partie basse du pilote. Comme supposé, la solution de persulfate s'est écoulée vers le bas du pilote due à la densité importante de la solution d'oxydant (Figure 96). Sachant que la lentille se situe en partie basse du pilote, il semble que la solution de persulfate a pu être en contact avec la lentille durant les 7 j d'arrêt de l'injection afin de garantir la réaction du persulfate avec les polluants présents dans le milieu.

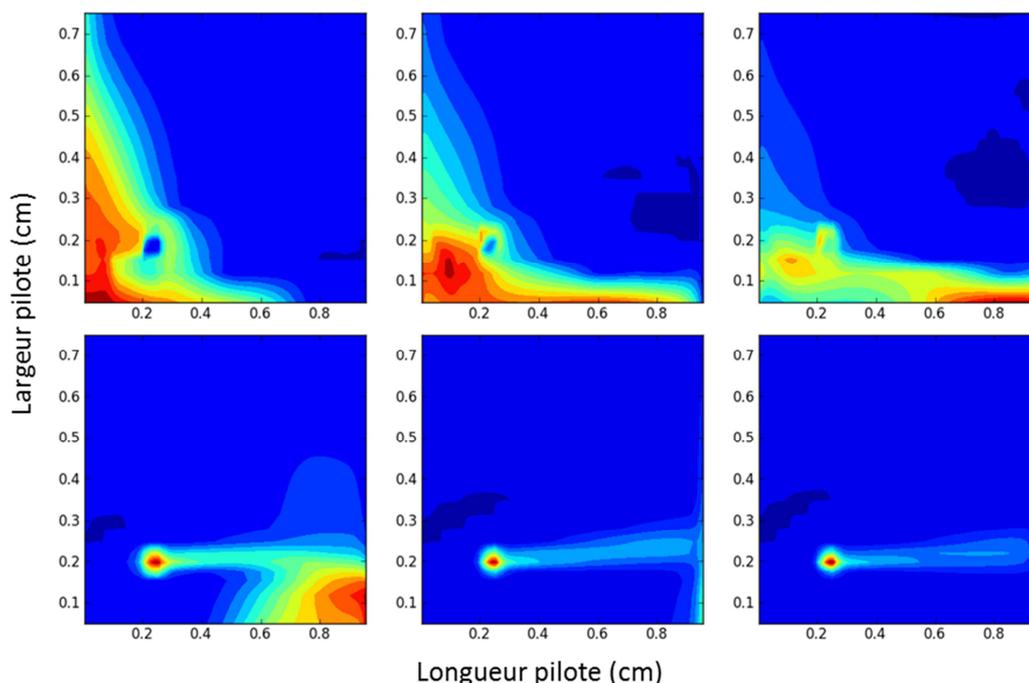


Figure 96. Evolution temporelle de la distribution spatiale du persulfate pendant la première phase d'injection, dans la section verticale correspondant au puits 1 après 2, 4, 8, 12, 16 et 20 jours d'injection du persulfate.

Pendant la seconde phase d'injection, le persulfate activé au fer (II) a été injecté dans la totalité du pilote à une concentration de 5,25 g/L. Comme pour la première phase d'injection, l'injection dans le pilote a été arrêtée afin de permettre au persulfate de dégrader le mélange de polluants. Lors de cette seconde phase d'injection, il n'a pas été nécessaire de calculer les effets densitaires sachant que la solution de persulfate a été injectée très rapidement dans l'ensemble du pilote à une concentration plus faible.

La dernière phase d'injection a été réalisée en deux étapes. Dans un premiers temps la solution de chlorure de sodium a été injectée à une concentration de 50 g/L dans l'ensemble du pilote rapidement puis le persulfate activé au fer(II) a été injecté dans la tranche supérieure du pilote à une concentration de 52,5 g/L et un débit de 45 L/j. Cette phase a été modélisée avec une concentration initiale en sel égale à 50 g/L et l'injection de persulfate sur les 20 premiers cm.

IV.4.2. Réactions chimiques

Les constantes cinétiques de dégradation du mélange décane/menthol ont été étudiées sur les réacteurs fermés. Nous considérons la constante cinétique de dégradation du menthol proche de celle du toluène.

Pendant la première phase d'injection, comme vu précédemment, la solution de persulfate chute vers le fond du pilote due aux effets densitaires. Ainsi, le persulfate réagit avec le toluène présent sur la partie inférieure de la lentille. La réaction du persulfate avec le toluène engendre la production de sulfates et de CO_2 . Les Figure 97, Figure 98 et Figure 99 montrent les profils respectifs du persulfate, du sulfate et du toluène sur le plan vertical face au puits d'injection. Lors de la réaction avec le mélange de polluants le persulfate s'est décomposé en sulfate. Les concentrations en sulfates en sortie du puits atteignent 30 mmol/L. Elles sont plus élevées que les concentrations en persulfate injecté car une mole de persulfate est décomposée en deux moles de sulfate. Malgré la perte importante de persulfate, le panache de toluène ne semble pas être influencé. En effet, la diminution de la concentration en persulfate devrait être associée à la diminution de celle du toluène. Ce phénomène peut être expliqué par une dégradation du persulfate seul. Le persulfate n'est pas consommé uniquement par le toluène.

Le bilan de masse de cette première phase est présenté sur la Figure 100, où le nombre de moles de persulfate et du sulfate ont été converties en équivalent toluène, à partir de la stœchiométrie de la réaction, afin de pouvoir comparer ces différentes substances. Comme on peut le voir avec la vitesse de réaction donnée (0,07 j ou une demi-vie de 10 j) la quasi-totalité du persulfate a été transformée en sulfate. La quantité de persulfate décomposé en sulfate est supérieure à la quantité de toluène présent dans le panache. Cependant, comme nous pouvons le distinguer sur cette même figure, la concentration en toluène présent dans la phase de NAPL est plus élevée que celles dissoutes en phase aqueuse. Ainsi, la concentration en toluène diminue lentement au cours de cette phase.

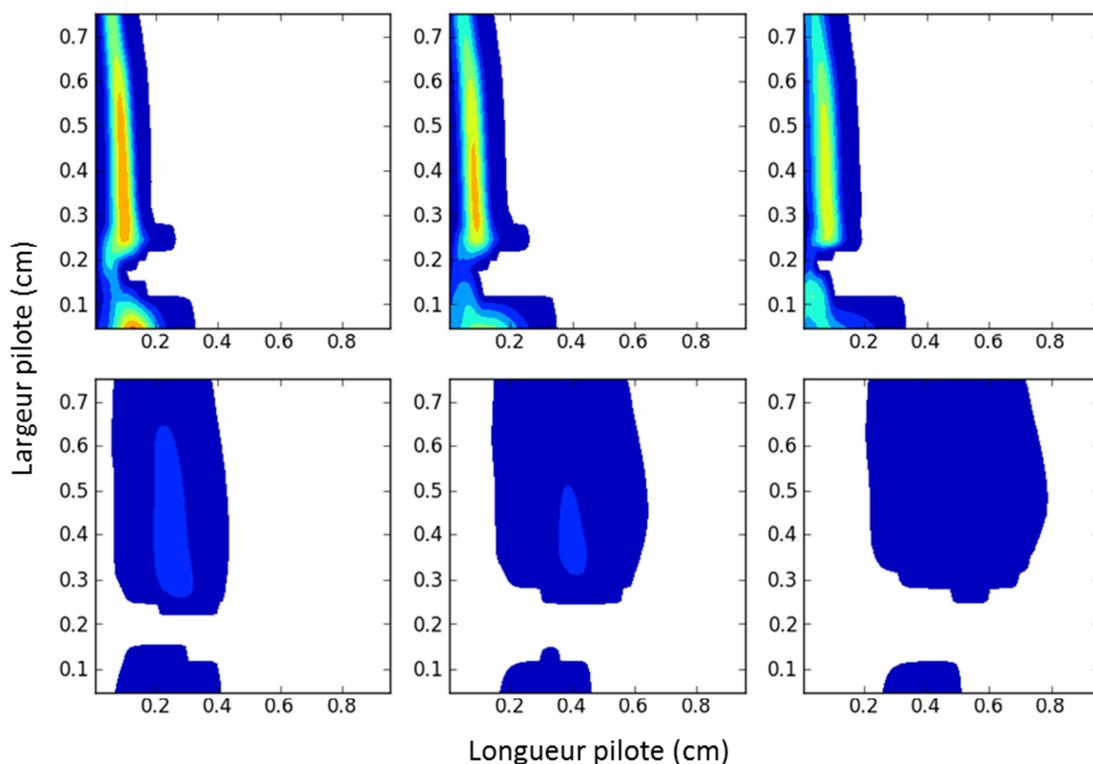


Figure 97. Profils de concentrations du persulfate pendant la première injection après 2, 4, 8, 12, 16 et 20 jours

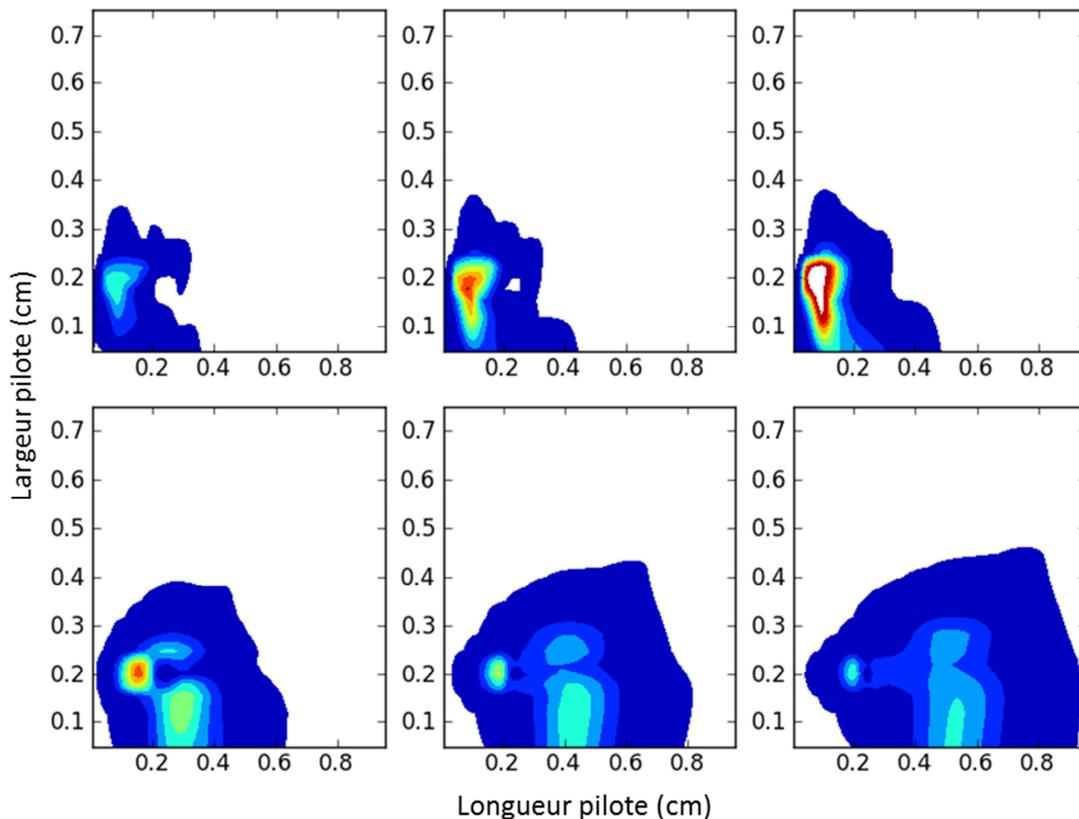


Figure 98: Profils de concentrations du sulfate pendant la première injection de persulfate après 1, 2, 8, 12, 16 et 20 jours.

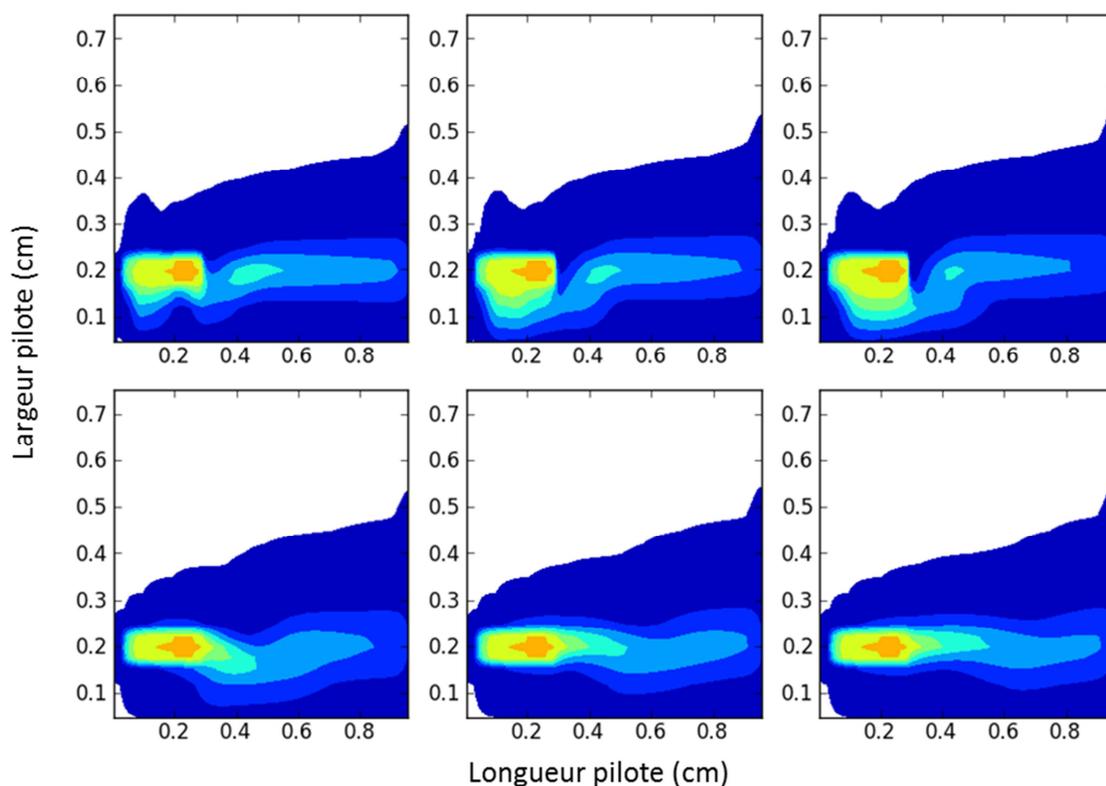


Figure 99: Profils de concentrations du toluène pendant la première injection après 1, 2, 4, 8, 12, 16, et 20 jours de réaction.

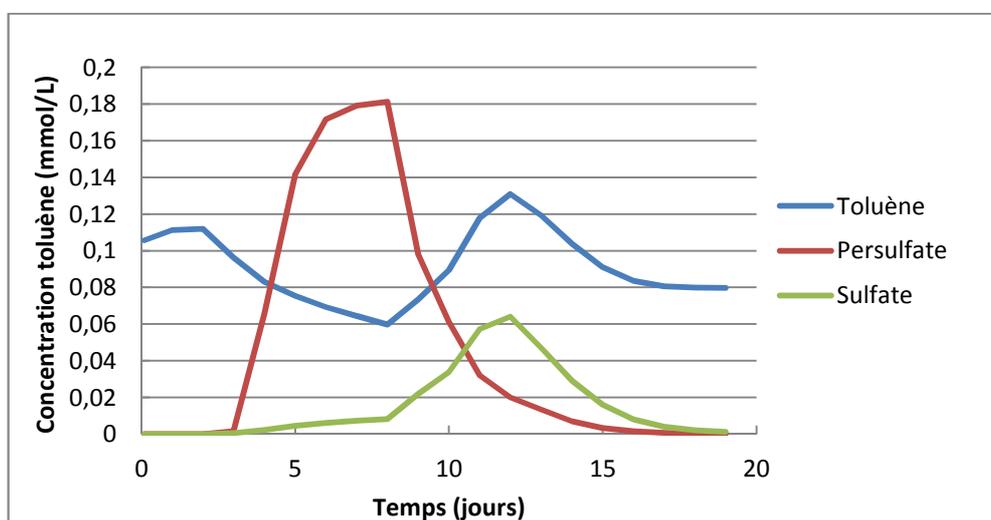


Figure 100. Concentrations estimées par le modèle à la sortie des pilotes face au puits d'injection. Les concentrations sont exprimées en mmol/L de toluène calculé selon la stœchiométrie.

Pendant la seconde phase d'injection, une concentration homogène de 5 g/L de persulfate activé au fer(II) soit 26 mmol/L a été injectée dans l'ensemble du pilote à un débit très élevé en quelques heures. Après l'injection, le pilote est resté à l'arrêt puis après 7 j, de l'eau a été

réinjectée à un débit de 15 L/j dans chaque puits. La Figure 101 présente les concentrations molaires moyennes de persulfate, de sulfate et de toluène à la sortie du pilote lors de la phase de réinjection d'eau. La concentration en persulfate reste élevée en sortie du pilote car la réaction d'oxydation, a lieu uniquement à proximité des lentilles, alors que dans le reste du pilote, le persulfate n'a pas réagi. Ce phénomène explique également les faibles concentrations en sulfates observées à la sortie du pilote. Pendant cette phase, les concentrations en persulfate sont nettement plus faibles que les concentrations en toluène dues à la stœchiométrie de la réaction. Les concentrations en toluène à la sortie du pilote sont proches de 0,11 mmol soit 10 mg/L, ce qui est similaire aux concentrations mesurées en sortie du pilote lors de la fin de la phase de rinçage à l'eau.

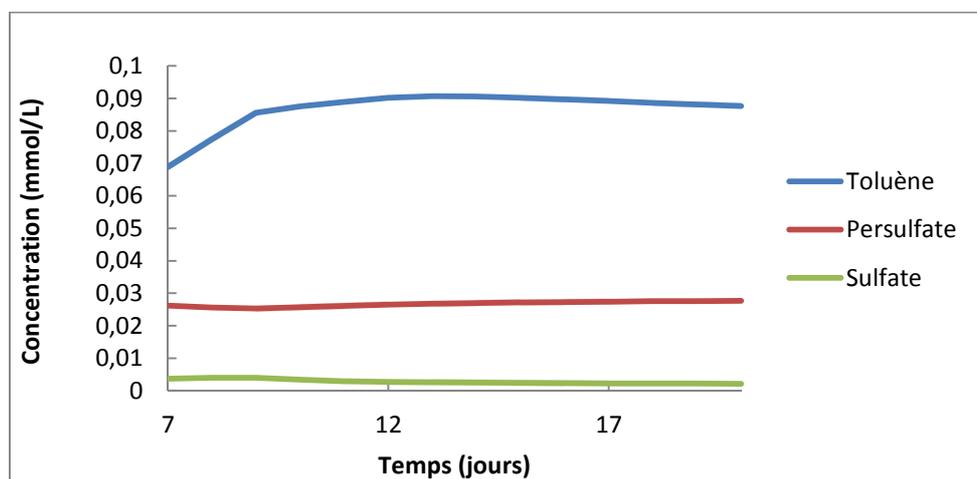


Figure 101. Evolution des concentrations molaires en persulfate, sulfate et toluène à la sortie du pilote pendant la phase de réinjection d'eau après la seconde injection de persulfate.

Concernant la phase de NAPL restante, la simulation de la concentration en toluène présent dans chaque lentille est présentée sur la Figure 102. Contrairement au tensio-actif, où il a été observé une nette diminution des NAPLs, pour le persulfate, les résultats des deux premières phases d'injection sont proches des résultats obtenus lors la phase de mise en eau. Cela est dû au fait que pendant la première phase d'injection du persulfate, l'oxydant a directement chuté au fond du pilote. Pour la deuxième phase, les concentrations de persulfates étaient très faibles par rapport à la quantité nécessaire pour éliminer le toluène.

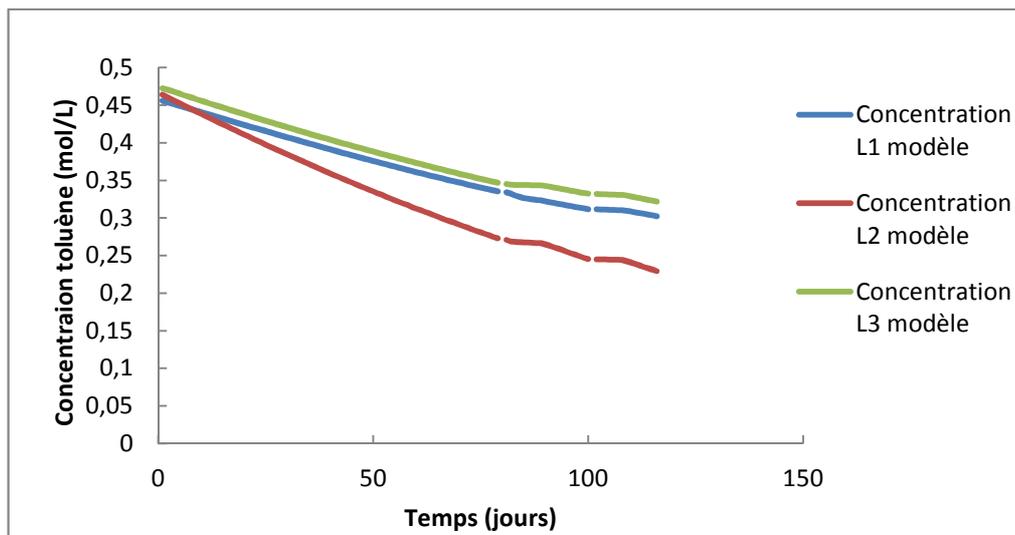


Figure 102. Evolution temporelle de la quantité de toluène de la phase de NAPL, incluant la phase de lessivage à l'eau et les deux premières phases d'injection du persulfate

La troisième phase d'injection du persulfate a eu lieu dans la partie supérieure du pilote où se situe la lentille contaminée. Cette phase d'injection a été mise en œuvre après l'injection d'une solution de chlorure de sodium à 50 g/L afin de limiter les effets densitaires. La Figure 103 présente la quantité de toluène éliminée après le lessivage à l'eau et les injections de persulfate. Cette figure montre que la quantité de toluène après la troisième phase d'injection a peu évolué sur les lentilles de faible perméabilité. Le persulfate ne semble pas avoir atteint la lentille placée en haut du pilote malgré la présence de la solution de chlorure de sodium. En ce qui concerne la lentille placée au centre du pilote, on observe une diminution plus importante de la quantité de toluène par rapport aux deux autres lentilles. La chute de la solution de persulfate au cours de cette troisième phase d'injection au niveau de la seconde lentille placée au centre pourrait expliquer ce phénomène. Le rendement d'élimination modélisé sur la lentille placée au centre du pilote est proche du rendement final observé sur le pilote. En ce qui concerne les rendements d'élimination des lentilles de plus faibles perméabilités placées aux extrémités du pilote, semblent être sous-estimés par le modèle. En effet, les rendements d'élimination dans ces lentilles, mesurés sur le pilote sont plus élevés et proches du rendement obtenus sur la lentille perméable située au centre du pilote.

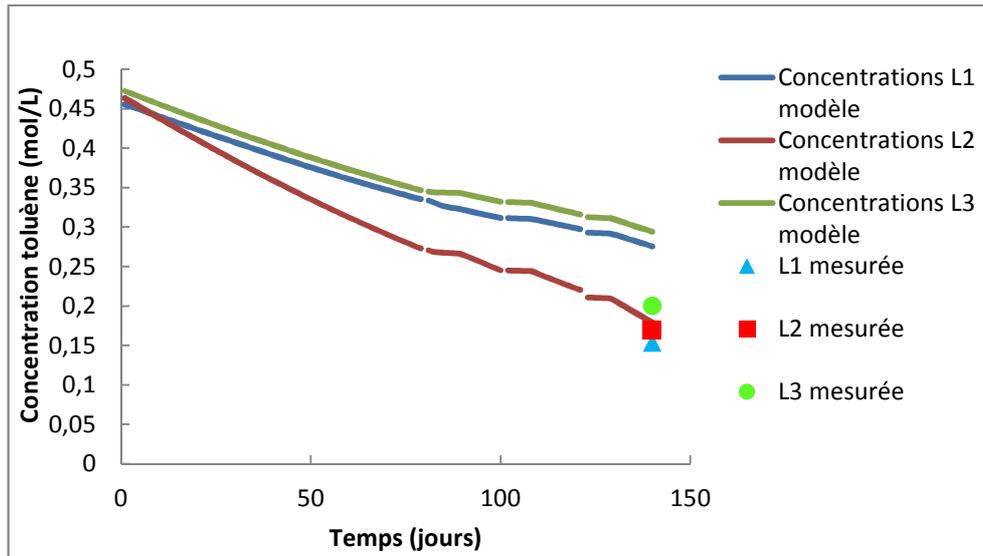


Figure 103. Evolution temporelle de la quantité de toluène de la phase de NAPL, incluant la phase de lessivage à l'eau ainsi que les trois phases d'injection du persulfate.

IV.5. Conclusion

La modélisation a permis de mettre en évidence le comportement des polluants dans les lentilles polluées. En effet, les phases de NAPL regroupées dans les blocs de faible perméabilité au sein du milieu poreux rendent difficile le traitement de ces zones lors de la mise en place d'un flux d'agent traitant.

Le traitement par l'agent tensio-actif permet la récupération des polluants dans les zones perméables et plus lentement dans les zones de faible perméabilité en injectant de nombreux volumes de pores de solution de tensio-actif dans le milieu poreux.

En ce qui concerne le persulfate, le modèle a permis de mettre en évidence l'effet densitaire de la solution de persulfate lors de son injection à une forte concentration et à débit faible. En effet, dans ces conditions, le persulfate chute vers le fond du pilote. L'injection de cet oxydant à une faible concentration n'a pas engendré d'effet densitaire mais une élimination restreinte due à la stœchiométrie de la réaction qui nécessite des concentrations en persulfate nettement plus élevées.

Les modèles présentés peuvent encore être améliorés car ils ne reproduisent pas les variations temporelles, et les rendements d'élimination ne sont pas encore corrects pour toutes les lentilles.

Chapitre 6. Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette étude était de déterminer les facteurs limitant chaque technique afin d'optimiser leur efficacité selon les polluants et le milieu poreux à traiter. Les différentes échelles expérimentales ont permis de mettre en évidence l'ensemble des facteurs influençant la mise en place et l'efficacité des traitements *in-situ*.

Expérience réalisée en réacteurs fermés

La première partie de cette étude a comparé les oxydants utilisés en ISCO dans des réacteurs fermés représentant un milieu poreux saturé et pollué. Cette première expérience a montré l'efficacité du réactif de Fenton et de l'ozone sur les hydrocarbures monoaromatiques (BTX) mais également sur les alcanes linéaires à chaîne moyenne (C10-C12). De plus, à cette échelle nous avons pu également mettre en évidence la cinétique réactionnelle lente du persulfate activé au fer(II) et donc sa rémanence. Le permanganate, quant à lui, s'est révélé être inefficace sur le benzène qui représente un risque environnemental élevé.

Enfin, la nature du sol et plus précisément la présence de matière organique et d'oxydes de fer dans des conditions stœchiométriques favorables, a permis d'augmenter les rendements d'élimination des composés du Diesel par le réactif de Fenton. Cependant, dans la littérature la présence de matière organique est considérée comme un facteur limitant l'oxydation des polluants cibles. En effet, les oxydants peuvent être consommés par la matière organique à défaut des polluants. Cependant, nous avons pu montrer, comme d'autres auteurs, qu'une efficacité accrue des oxydants nécessite souvent des apports nettement supérieurs à la stœchiométrie. A ces concentrations élevées il semble que l'effet de la NOD liée à la matière organique naturelle soit secondaire.

Expériences réalisées en colonnes

Les expériences sur colonnes ont comparé quatre traitements : l'ISCO, le lavage par tensio-actif, le sparging et enfin le traitement thermique. Tous les traitements, excepté le traitement thermique, ont nécessité l'injection d'une solution liquide ou gazeuse à l'intérieur des colonnes. Les expériences d'ISCO réalisées avec le réactif de Fenton et le persulfate ont

montré l'importance du temps de contact entre les polluants et l'oxydant. La production du réactif de Fenton nécessite l'injection de la solution de peroxyde d'hydrogène et de fer(II) séparément car les radicaux hydroxyles produits, permettant l'oxydation des polluants, sont très peu stables. Ainsi le mode d'injection et la fréquence des créneaux d'injection de cet oxydant est important à prendre en compte lors de son application sur site.

L'ozone, quant à lui, est un gaz, ainsi deux mécanismes d'action peuvent entrer en jeu : le mécanisme de volatilisation et d'oxydation des polluants. Cependant, les expériences réalisées sur les colonnes ont mis en évidence le rôle majeur du phénomène de volatilisation par rapport à l'oxydation des polluants. Ceci diminue l'intérêt de l'ozone, s'il peut être remplacé, dans le cas des BTEX par un sparging prolongé.

Le lavage aux tensio-actifs sur les colonnes a montré l'importance du potentiel de solubilisation du tensio-actif. En effet, le tensio-actif utilisé (Tween 80) ne s'est pas montré efficace sur le mélange de décane et de menthol. A contrario, sur le toluène, ce tensio-actif s'est révélé être relativement efficace et permet de multiplier par 2,3 la solubilité du toluène dans l'eau à 25 °C. Cette technique nécessite l'injection de nombreux volume de pores de solution de tensio-actif afin de solubiliser le toluène résiduel dans les colonnes. L'efficacité des techniques, nécessitant l'injection de solution liquide, va dépendre de la nature des polluants et plus particulièrement de la solubilité de ces polluants (Figure 104).

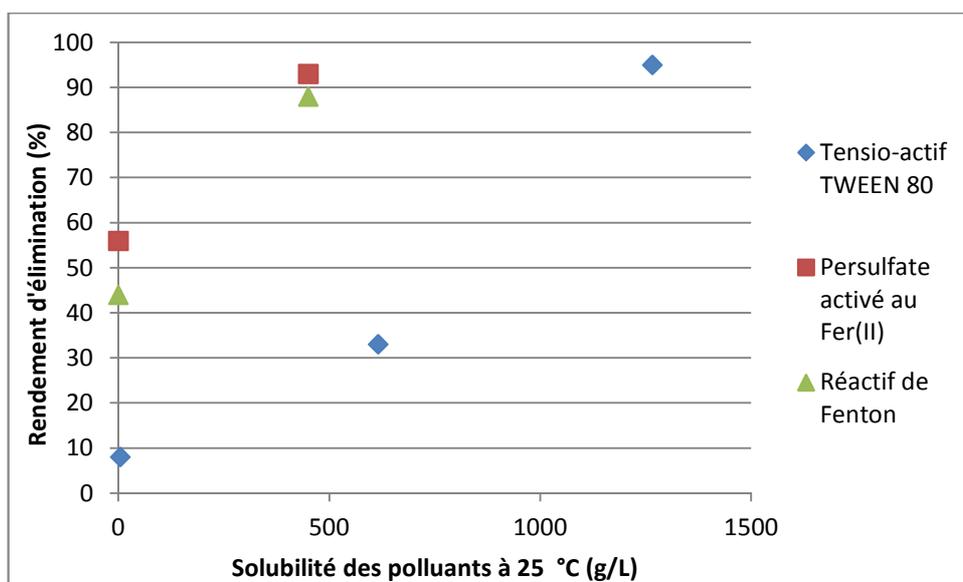


Figure 104. Influence de la solubilité des polluants sur l'efficacité des techniques impliquant l'injection d'une solution liquide (données expérimentales des colonnes).

Il apparaît ainsi que pour les polluants moyennement solubles l'oxydation peut conduire à une plus grande efficacité que le tensio-actif qui nécessite dans ce cas de très gros volumes d'injection.

Le traitement impliquant l'injection d'un gaz fait intervenir le mécanisme de volatilisation des polluants. Ainsi ce type de techniques est envisageable sur des polluants possédant des pressions de vapeur élevées (Figure 105). En effet, les expériences réalisées sur les colonnes ont montré une efficacité supérieure à 90% pour le benzène et le toluène. En revanche le o-xylène le décane et le menthol qui possèdent des pressions de vapeurs faibles sont plus faiblement éliminés par ce traitement.

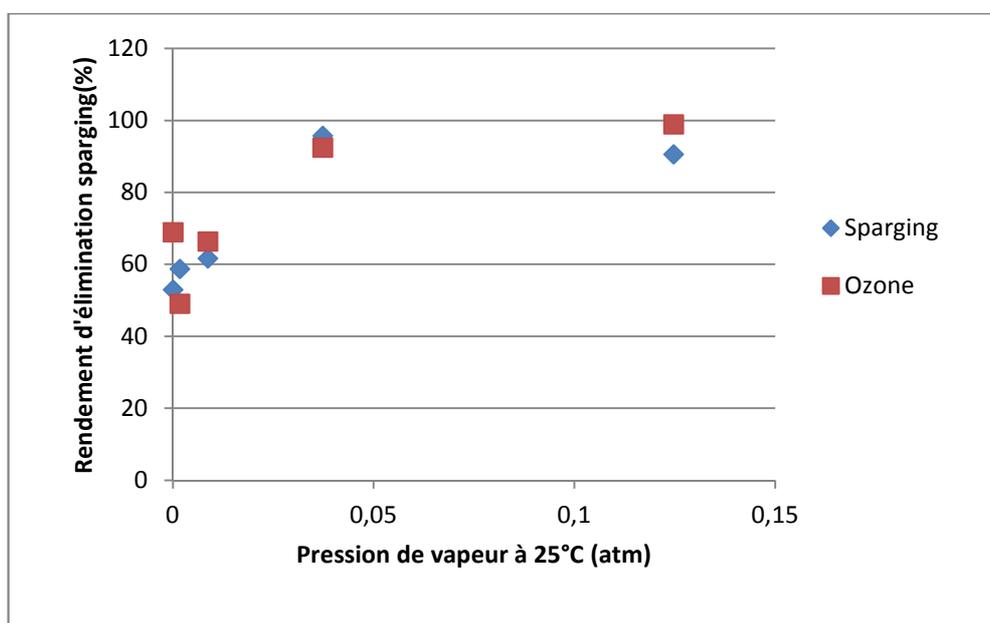


Figure 105. Influence des pressions de vapeur des polluants sur l'efficacité des techniques impliquant un flux de gaz (données expérimentales des colonnes).

Enfin, le traitement thermique a montré de très bon rendement d'élimination sur les colonnes polluées au BTX. Comme pour le sparging, le traitement thermique est applicable sur des polluants possédant des pressions de vapeur élevées. Cependant, à la différence de celui-ci, en présence d'un mélange, il semble que les composés moyennement solubles (o-xylène) puissent « profiter » des plus solubles pour être transférés dans les bulles de gaz.

L'ensemble des traitements appliqués sur les colonnes ont montré une efficacité supérieure à 90% sur les polluants solubles. Ainsi, dans des conditions optimales ces traitements permettent une élimination des polluants cibles. Cependant, sur site, les propriétés du sol ne présentent pas les conditions optimales des colonnes.

Expériences réalisées sur les pilotes

Les expériences réalisées sur le pilote 3D ont montré l'influence de l'hétérogénéité du milieu poreux ainsi que de la distribution des polluants dans le milieu. Dans ces conditions l'écoulement de liquide et de gaz est très nettement influencé par l'hétérogénéité du milieu. Les modèles réalisés sur les pilotes ont montré que les polluants sont distribués de façon hétérogène dans les lentilles polluées. En effet, des zones de faibles perméabilités fortement polluées sont présentes dans les lentilles influençant directement l'écoulement des agents traitants. L'injection de la solution de tensio-actif a permis d'éliminer en partie le toluène présent principalement dans les zones perméables. Le modèle réalisé montre que si l'injection de tensio-actif avait perduré ce traitement aurait pu permettre d'obtenir de meilleurs rendements d'élimination.

En revanche, l'injection d'air indique la présence de passages préférentiels ne permettant pas d'atteindre les zones de faibles perméabilités. Ainsi, une fois les zones de passages préférentiels traitées, l'injection d'air ne permet pas d'éliminer la totalité des polluants résiduels. La densité des solutions des agents traitant est également un facteur important à prendre en considération. En effet, l'expérience réalisée sur le persulfate a montré une chute de la solution d'oxydant vers le fond du pilote dès lors que la concentration en persulfate est élevée. Ainsi, il est difficile d'injecter cet oxydant en ciblant les zones à traiter. Afin de s'affranchir de ces effets densitaires, il est nécessaire d'injecter l'oxydant à forte concentration à un débit élevé, impliquant ainsi de grandes quantités de persulfate à injecter.

Applicabilité sur le terrain

Les expériences réalisées sur les colonnes ont permis de mettre en avant les propriétés des agents traitants vis-à-vis des polluants. Les pilotes quant à eux ont permis de mieux comprendre les écoulements des agents traitant et la distribution des polluants dans des zones hétérogènes. A partir de ces données, l'applicabilité des différents traitements peut être discutée.

✓ Oxydation chimique *in-situ*

A partir de l'ensemble des résultats obtenus lors des différentes expériences, l'application du traitement ISCO sur site va être dépendant du mode d'injection de l'oxydant mais également de l'hétérogénéité du milieu.

En effet, dans le cas de l'injection du réactif de Fenton, le mode d'injection des deux solutions de peroxyde d'hydrogène et de sulfate de fer(II) doit être optimisé afin que leur contact soit important permettant ainsi une production importante de radicaux. De plus la stabilité de ces radicaux étant très faible, les radicaux ne peuvent pas être transportés sur de longues distances, nécessitant la mise en place de nombreux points d'injection. Cependant, dans le cas d'un sol naturellement riche en oxydes de minéraux, et notamment en oxyde de fer, l'injection uniquement de la solution de peroxyde d'hydrogène peut être envisageable permettant ainsi la production du réactif de Fenton directement dans le sol.

Le traitement au persulfate de sodium va quant à lui être dépendant de la densité de cette solution. Afin d'éviter un écoulement vers le fond de la nappe de cet oxydant, il devra être injecté avec un fort débit et envahir toute la zone à traiter, ce qui peut conduire à des quantités à injecter très élevées selon le type de milieu. Il peut être également injecté à la surface du sol, où à l'aide sa densité élevée, il s'écoulera naturellement de la surface du sol vers la nappe et ainsi il pourra se propager dans les zones de plus faible perméabilité.

Hormis la difficulté d'injection, ce type de traitement présente un avantage certain, en effet, il ne nécessite pas d'unité de traitement supplémentaire à mettre en place sur le site à traiter. Les oxydants, décomposent directement dans le milieu, les polluants.

✓ **Lavage au Tensio-actif**

Ce type de traitement est influencé par la nature des polluants mais également par l'hétérogénéité du milieu à traiter. En effet, les expériences réalisées ont montré l'efficacité de cette technique sur la dissolution du toluène, principalement sur les zones perméables. Cette technique nécessite l'injection de grandes quantités de solutions de tensio-actifs pour permettre la dissolution des polluants mais les tensio-actifs sont efficaces à faible concentration limitant ainsi les coûts du produit. En raison de la nécessité de récupération des polluants, la mise en place d'une unité de séparation des polluants et du tensio-actif, ainsi leurs traitements, implique un surcoût important et la maîtrise de cette unité de traitement spécifique. Ceci peut expliquer que cette technique prometteuse soit très peu appliquée sur le terrain.

✓ **Sparging**

L'efficacité du sparging va dépendre de l'hétérogénéité du milieu poreux ainsi que de la nature des polluants. En effet, les expériences sur les colonnes ont montré que cette technique est efficace sur les polluants possédant des pressions de vapeur élevées. De plus, l'expérience réalisée sur le pilote a montré une influence majeure de l'hétérogénéité du milieu. En effet, le flux de gaz va suivre des chemins préférentiels dans les milieux perméables. Ainsi, uniquement les zones à proximité du flux d'air seront traitées entraînant une pollution résiduelle. Le coût de l'injection d'air est faible, cependant, les polluants volatilisés devront être traités à la surface du sol nécessitant la mise en place d'une unité de traitement. En ce qui concerne l'ozone, lors de son injection à débit élevé, la volatilisation des polluants va être le mécanisme prédominant le traitement par rapport à la réaction d'oxydo-réduction de cet oxydant sur les polluants. Ainsi, comme pour l'injection d'air la perméabilité du milieu poreux est le facteur déterminant l'efficacité du traitement par injection d'ozone.

✓ **Traitement thermique**

Ce type de traitement n'est pas dépendant de l'écoulement hydrodynamique, ainsi, il ne dépend pas de l'hétérogénéité du milieu à traiter. Les différentes expériences réalisées ont montré une excellente efficacité de cette technique sur les polluants possédant des pressions de vapeur élevées. La présence de matrice argileuse a montré une légère diminution des rendements d'élimination due à la fois à l'adsorption des polluants et à une moindre perméabilité aux bulles de gaz, tout en conservant des rendements supérieurs aux autres techniques. Ce type de traitement est coûteux à mettre en place et nécessite également la mise en place d'une unité de traitement à la surface du sol, mais il constitue la seule alternative pour laquelle la dépollution peut être quasiment assurée.

Comparatif des coûts de traitement

Le comparatif des coûts de traitement a été calculé à partir des expériences réalisées sur les pilotes, tout en tenant compte de prix estimatif des produits à la tonne, tels que l'on peut les obtenir pour le traitement sur site. Ces coûts sont estimatifs et concernent principalement les coûts de fonctionnement (Tableau 62).

Tableau 62. Estimation des coûts des traitements appliqués sur les pilotes 3D.

	Coût de l'agent traitant à la tonne	Quantité injectée pilote	Volume de pore (L)	Prix agents (euros) /pilote	Surcoût à prévoir
Persulfate	2000	50 g/L	1	24,3	
Tween 80	1000	0,15 g/L			Utilisation Ethanol pour séparer le polluant du tensio-actif, unité de traitement du polluant
Ethanol	1000	25 L	9	25,33	
Sparging	compresseur : 1,5 Kw/h, en marche 1,6 heure/jour	9000	9000	5	Unité traitement de l'air
Thermique	2220 kW			315	Unité traitement de l'air

Ce comparatif met en évidence le coût important du traitement thermique malgré son efficacité. Le persulfate quant à lui nécessite l'injection de quantité importante par rapport au réactif de Fenton. Cependant, du fait de la très faible stabilité des radicaux hydroxyles par rapport aux radicaux sulfates, des points d'injection du réactif de Fenton sont à prévoir en surcoût. En ce qui concerne le tensio-actif, au premier abord, ce traitement paraît peu cher. Cependant, une unité de séparation et de traitement des polluants est indispensable engendrant un surcoût non négligeable. Le sparging quant à lui reste un traitement peu cher mais également peu efficace dans des zones très hétérogènes, qui nécessite aussi un traitement du gaz en surface.

En conclusion malgré un prix élevé pour la mise en place d'un traitement thermique, ce dernier est le seul traitement ayant permis d'atteindre des rendements d'élimination des polluants supérieurs à 90% sur les pilotes 3D, sans que l'hétérogénéité du milieu influence cette technique. Les autres techniques quant à elles, restent nettement moins coûteuses mais leur efficacité sur site n'est pas garantie. La nature du sol et notamment la présence d'oxyde de fer peut avantager les traitements impliquant les oxydants. Cependant, cette étude a montré que, pour le persulfate, des quantités importantes sont nécessaires. Or, cet oxydant possède un haut poids moléculaire induisant un coût de traitement plus important en comparaison avec le peroxyde d'hydrogène qui possède un poids moléculaire nettement plus faible.

L'impact environnemental de la mise en place de tels traitements est important à en prendre en compte. De nombreuses études existent qui

permettent de prendre en compte les effets environnementaux qui incluent à la fois des effets liés à l'injection de produits tels que les oxydants mais aussi au coût environnemental de la création de l'agent d'injection.

Bibliographie

- Adams, J.A. & Reddy, K.R., 2003. Extent of benzene biodegradation in saturated soil column during air sparging. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 23(3), p.85-94.
- Adams, J.A. & Reddy, K.R., 1999. Laboratory Study of Air Sparging of TCE-Contaminated Saturated Soils and Ground Water. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 19(3), p.182-190.
- Adams, J.A., Reddy, K.R. & Tekola, L., 2011. Remediation of Chlorinated Solvent Plumes Using In-Situ Air Sparging—A 2-D Laboratory Study. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8(12), p.2226-2239.
- ADEME. s. d. « ISCO l'oxydation chimique in-situ ». ADEME 7759.
- ADEME, 2013. *Optimisation des paramètres d'ozonation en phase liquide des polluants multiples de site pollué*,
- Afanas'ev, I.B., 1991. *Superoxide ion: chemistry and biological implications* CRC Press.,
- Aggelopoulos, C. et al., 2009. Monitoring the surfactant-enhanced oil dissolution and mobilization in porous media. In *Intern. Symp. of the Society of Core Analysts*. p. 27–30.
- Ahmad, M., Teel, A.L. & Watts, R.J., 2010. Persulfate activation by subsurface minerals. *Journal of Contaminant Hydrology*, 115(1-4), p.34-45.
- Anipsitakis, G.P. & Dionysiou, D.D., 2004. Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants. *Environmental Science & Technology*, 38(13), p.3705-3712.
- Antoni, V., 2013. *Basol : un panorama des sites et sols pollués, ou potentiellement pollués, nécessitant une action des pouvoirs publics*,
- Arndt, D., 1981. *Manganese compounds as oxidizing agents in organic chemistry* Open Court Publishing Company.,
- Barcelona, M.J. & Holm, T.R., 1991. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids. *Environmental Science & Technology*, 25(9), p.1565–1572.
- Basel, M.D. & Udell, K.S., 1989. Two-dimensional study of steam injection into porous media, multiphase transport in porous media. *ASME HTD*, 127, p.39-46.
- Beyke, G. & Fleming, D., 2005. In situ thermal remediation of DNAPL and LNAPL using electrical resistance heating. *Remediation Journal*, 15(3), p.5-22.

- Bissey, L., Smith, J. & Watts, R., 2006. Soil organic matter–hydrogen peroxide dynamics in the treatment of contaminated soils and groundwater using catalyzed H₂O₂ propagations (modified Fenton’s reagent). *Water Research*, 40(13), p.2477-2484.
- Bisson, M., Dujardin, R., et al., 2006. *Benzène*,
- Bisson, M., Doornaert, B., et al., 2005. *Ethylbenzène*,
- Bisson, M., Diderich, R., et al., 2006. *o-, m-, p-Xylène et leurs mélanges*,
- Bisson, M., Diderich, R., et al., 2005. *Toluène*,
- Block, P.A., Brown, R.A. & Robinson, D., 2004. Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate In Situ Chemical Oxidation. In In Proceedings of the Fourth International Conference on the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Columbus: Battelle Press, p. 24-27.
- Bogan, B.W. & Trbovic, V., 2003. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton’s reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. *Journal of Hazardous Materials*, 100(1-3), p.285-300.
- Bossmann, S.H. et al., 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(28), p.5542–5550.
- Boulding, J.R. & Ginn, J.S., 2004. *Practical Handbook of Soil, Vadose Zone and Ground-Water Contamination*, New York: A. F. Lewis.
- Boving, T.B. & Brusseau, M.L., 2000. Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media: comparison of several solubilization agents. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42(1), p.51-67.
- Braida, W. & Ong, S.K., 2000. Influence of porous media and airflow rate on the fate of NAPLs under air sparging. *Transport in porous media*, 38(1-2), p.29-42.
- Brown, D., Karsa, D.R. & Porter, M.R., 1995. *Biodegradability of surfactants*, Blackie Academic and Professional.
- Brown, G.S., Barton, L.L. & Thomson, B.M., 2003. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Management*, 23(8), p.737–740.
- Brown, R.A., 1997. *Air sparging: A primer for application and design*, Chelsea, MI, USA.
- Buettner, H.M. & Daily, W.D., 1995. Cleaning contaminated soil using electrical heating and air stripping. *Journal of Environmental Engineering*, p.580-589.

- Burdine, N., 1953. Relative permeability calculations from pore size distribution data. *Journal of Petroleum Technology*, 5(3), p.71-78.
- Cajal-Marinosa, P. et al., 2012. Impacts of changing operational parameters of in situ chemical oxidation (ISCO) on removal of aged PAHs from soil. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 15(2), p.429-436.
- Chen, G.E. et al., 2001. The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. *Journal of hazardous materials*, 87(1), p.171-186.
- Chen, M.R., Hinkley, R.E. & Killough, J.E., 1996. Computed tomography imaging of air sparging in porous media. *Water Resources Research*, 32(10), p.3013-3024.
- Childs, J. et al., 2006. Field demonstration of surfactant-enhanced solubilization of DNAPL at Dover Air Force Base, Delaware. *Journal of Contaminant Hydrology*, 82(1-2), p.1-22.
- Choi, H. et al., 2002. Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 57(1-2), p.81-98.
- Cline, S.R. et al., 1997. KMnO₄ chemical oxidation and deep soil mixing for soil treatment. *Geotechnical News*, 15(5), p.25-28.
- Colombano, S., A. Saada, V. Guerin, P. Bataillard, G. Bellenfant, S. Beranger, D. Hube, C. Blanc, C. Zornig, et I. Girardeau. 2010. « Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts bénéfiques ». BRGM/RP-58609-FR.
- Crimi, M.L. & Siegrist, R.L., 2005. Factors Affecting Effectiveness and Efficiency of DNAPL Destruction Using Potassium Permanganate and Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Journal of Environmental Engineering*, 131(12), p.1724-1732.
- Crimi, M.L. & Taylor, J., 2007. Experimental Evaluation of Catalyzed Hydrogen Peroxide and Sodium Persulfate for Destruction of BTEX Contaminants. *Soil and Sediment Contamination*, 16(1), p.29-45.
- Dahmani, M.A., Huang, K. & Hoag, G.E., 2006. Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (USEPA superfund innovative technology evaluation program). *Water, Air, and Soil Pollution : focus*, 6((1-2)), p.127-141.
- Damm, Jochen H, Christopher Hardacre, Robert M Kalin, et Kayleen P Walsh. 2002. « Kinetics of the Oxidation of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) by Potassium Permanganate ». *Water Research* 36 (14): 3638-46.

- Dash, S., Patel, S. & Mishra, B.K., 2009. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron*, 65(4), p.707-739.
- Del Campo Estrada, E., H. Bertin, et O. Atteia. 2015. « Experimental Study of Foam Flow in Sand Columns: Surfactant Choice and Resistance Factor Measurement ». *Transport in Porous Media* 108 (2): 335-54.
- Dietrich, A.M. et al., 1995. Oxidation of odorous and nonodorous algal metabolites by permanganate, chlorine, and chlorine dioxide. *Water Science and Technology*, 31(11), p.223-228.
- 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. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), p.933-936.
- Doocey, D.J. & Sharratt, P.N., 2004. Zeolite-Mediated advanced oxidation of model chlorinated phenolic aqueous waste: Part 1: aqueous phase fenton catalysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 82(5), p.352-358.
- Duesterberg, C.K., Cooper, W.J. & Waite, T.D., 2005. Fenton-Mediated Oxidation in the Presence and Absence of Oxygen. *Environmental Science & Technology*, 39(13), p.5052-5058.
- Dwarakanath, V. et al., 1999. Anionic surfactant remediation of soil columns contaminated by nonaqueous phase liquids. *Journal of Contaminant Hydrology*, 38(4), p.465-488.
- Edwards, D.A., Liu, Z. & Luthy, R.G., 1994. Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems. *Journal of Environmental Engineering*, 120(1), p.5-22.
- Elder, C.R. & Benson, C.H., 1999. Air channel formation, size, spacing, and tortuosity during air sparging. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 19(3), p.171-181.
- Forsey, S.P., 2004. *In situ chemical oxidation of creosote/coal tar residuals: Experimental and numerical investigation*. University of Waterloo.
- Forsey, S.P., Thomson, N.R. & Barker, J.F., 2010. Oxidation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons by permanganate. *Chemosphere*, 79(6), p.628-636.
- Franco, M. et al., 2012. BTEX decomposition by ozone in gaseous phase. *Journal of Environmental Management*, 95, p.S55-S60.
- Furman, O. et al., 2009. Enhanced Reactivity of Superoxide in Water-Solid Matrices. *Environmental Science & Technology*, 43(5), p.1528-1533.
- Gamal El-Din, M. et al., 2006. Oxidation of resin and fatty acids by ozone: Kinetics and toxicity study. *Water Research*, 40(2), p.392-400.

- Garoma, T. et al., 2008. Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process. *Chemosphere*, 73(5), p.825-831.
- Gates, D.D. & Siegrist, R.L., 1995. In-situ chemical oxidation of trichloroethylene using hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Engineering*, 121(9), p.639-644.
- Goi, A. et al., 2006. Ozonation and Fenton Treatment for Remediation of Diesel Fuel Contaminated Soil. *Ozone: Science & Engineering*, 28(1), p.37-46.
- Goi, A., Kulik, N. & Trapido, M., 2006. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil. *Chemosphere*, 63(10), p.1754-1763.
- Griffin, W.C., 1955. Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. *Am Perfumer Essent Oil Rev*, 65, p.26-29.
- Guan, X. et al., 2010. Application of permanganate in the oxidation of micropollutants: a mini review. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 4(4), p.405-413.
- Guerin, W.F. & Jones, G.E., 1988. Mineralization of phenanthrene by a *Mycobacterium* sp. *Applied and Environmental Microbiology*, 54(4), p.937-944.
- Haselow, J. et al., 2008. Delivery of ISCO Reagents Using Soil and Recalcitrant Compounds. In Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey, California.
- Haselow, J.S. et al., 2003. Estimating the total oxidant demand for in situ chemical oxidation design. *Remediation Journal*, 13(4), p.5-16.
- Hauglustaine, D.A. et al., 2004. Interactive chemistry in the Laboratoire de Météorologie Dynamique general circulation model: Description and background tropospheric chemistry evaluation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D4), p.1984-2012.
- Hauswirth, S.C. & Miller, C.T., 2014. A comparison of physicochemical methods for the remediation of porous medium systems contaminated with tar. *Journal of Contaminant Hydrology*, 167, p.44-60.
- Hayden, N.J. et al., 1994. Change in gasoline constituent mass transfer during soil venting. *Journal of Environmental Engineering*.
- Heath, W.O. et al., 1992. *Engineering scaleup of electrical soil heating for soil decontamination*, Pacific Northwest Laboratory.
- Heron, G., Carroll, S. & Nielsen, S.G., 2005. Full-Scale Removal of DNAPL Constituents Using Steam-Enhanced Extraction and Electrical Resistance Heating. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 25(4), p.92-107.
- Hoag, G.E. et al., 2000. *Chemical oxidation of volatile organic compounds*, Washington, D. C.

- Hoepfel, R.E., Hinchee, R.E. & Arthur M. F., 1991. Bioventing soils contaminated with petroleum hydrocarbons. *Journal of industrial microbiology*, 8(3), p.141-146.
- Huang, K.-C. et al., 2005. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*, 61(4), p.551-560.
- Huang, K.-C., Couttenye, R.A. & Hoag, G.E., 2002a. Kinetics of Heat-Assisted Persulfate Oxidation of Methyl *tert* -Butyl Ether (MTBE). *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 11(3), p.447-448.
- Huang, K.-C., Couttenye, R.A. & Hoag, G.E., 2002b. Kinetics of Heat-Assisted Persulfate Oxidation of Methyl *tert* -Butyl Ether (MTBE). *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 11(3), p.447-448.
- Huling, S.G. & Pivetz, B.E., 2006. *In-situ chemical oxidation*, DTIC Document.
- Hunter, T.N. et al., 2009. Non-ionic surfactant interactions with hydrophobic nanoparticles: Impact on foam stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347(1), p.81-89.
- Huntley, D. & Beckett, G.D., 2002. Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59(1), p.3-26.
- INERIS. 2014. « Synthèses des valeurs réglementaires pour les substances chimiques, en vigueur dans l'eau, les denrées alimentaires et dans l'air en France au 1er décembre 2013. »
- ITRC, 2005. *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*, Washington, D. C.
- Iwahashi, M. et al., 1990. Dynamical structures of normal alkanes, alcohols, and fatty acids in the liquid state as determined by viscosity, self-diffusion coefficient, infrared spectra, and ¹³C NMR spin-lattice relaxation time measurements. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63(8), p.2154-2158.
- Jeong, H.Y., 2012. Micellar solubilization of multi-component non-aqueous phase liquids (NAPLs) by Tween 80. *Geosciences Journal*, 16(3), p.339-345.
- Jo, Y.-H., Do, S.-H. & Kong, S.-H., 2014. Persulfate activation by iron oxide-immobilized MnO₂ composite: Identification of iron oxide and the optimum pH for degradations. *Chemosphere*, 95, p.550-555.
- Johnson, R. et al., 2011. *In Situ Thermal Remediation of DNAPL Source Zones*, DTIC Document.
- Johnson, R.L. et al., 1993. An overview of in situ air sparging. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 13(4), p.127-135.

- Johnston, C.D. et al., 1998a. Volatilisation and biodegradation during air sparging of dissolved BTEX-contaminated groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 33(3), p.377–404.
- Johnston, C.D. et al., 1998b. Volatilisation and biodegradation during air sparging of dissolved BTEX-contaminated groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 33(3), p.377–404.
- Johnston, C.D., Rayner, J.L. & Briegel, D., 2002. Effectiveness of in situ air sparging for removing NAPL gasoline from a sandy aquifer near Perth, Western Australia. *Journal of contaminant hydrology*, 59(1), p.87–111.
- Kakarla, P.K. & Watts, R.J., 1997. Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil. *journal of Environmental Engineering*, 123(1), p.11-17.
- Kanel, S.R. et al., 2004. Comparative Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Iron Oxide and Hydrogen Peroxide in Soil Slurries. *Environmental Engineering Science*, 21(6), p.741-751.
- Kanel, S.R. et al., 2003. Heterogeneous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: Kinetics, mechanism, and implication. *Soil and Sediment Contamination*, 12(1), p.101-117.
- Khalladi, R. et al., 2009. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), p.1179-1184.
- Killian, P.F. et al., 2007. Iron (II) activated persulfate oxidation of MGP contaminated soil. *Soil and Sediment Contamination*, 16(6), p.523-537.
- Kluck, C. & Achari, G., 2004. Chemical oxidation techniques for in situ remediation of hydrocarbon impacted soils. *Environmental Engineering*.
- Ko, S. et al., 2012. Comparative study on oxidative treatments of NAPL containing chlorinated ethanes and ethenes using hydrogen peroxide and persulfate in soils. *Journal of Environmental Management*, 108, p.42-48.
- Kolthoff, I.M. & Miller, I.K., 1951. The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium ¹. *Journal of the American Chemical Society*, 73(7), p.3055-3059.
- Kong, S.H., Watts, R.J. & Choi, J.H., 1998. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 37(8), p.1473-1482.
- Krembs, F.J., 2008. *Critical analysis of the field scale application of in situ chemical oxidation for the remediation of contaminated groundwater*. Doctoral dissertation. Colorado School of Mines.
- Krembs, F.J. et al., 2010. ISCO for groundwater remediation: analysis of field applications and performance. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 30(4), p.42–53.

- Kuhn, J.A., Skibicki, P.J. & Manchester, K.R., 2009. Full-Scale remediation of MTBE/BTEX plume in a fine aquifer in Northwestern Montana using electrical resistance heating technologie. In GSA Annual Meeting. Portland.
- Kwan, W.P. & Voelker, B.M., 2003. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environmental Science & Technology*, 37(6), p.1150-1158.
- LaChance, J.C. et al., 2004. Application of 'Thermal Conductive Heating/In-Situ Thermal Desorption (ISTD)' to the Remediation of Chlorinated Volatile Organic Compounds in Saturated and Unsaturated Settings. In *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds—2004. Proceedings of the Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA)*.
- Langevin, C.D., Shoemaker, W.B. & Guo, W., 2003. *MODFLOW-2000, the US Geological Survey Modular Ground-Water Model--Documentation of the SEAWAT-2000 Version with the Variable-Density Flow Process (VDF) and the Integrated MT3DMS Transport Process (IMT)*,
- Langlais, B., Reckhow, D.A. & Brink, D.R., 1991. *Ozone in water treatment: application and engineering* CRC Press.,
- Laughlin, R.G., 1981. Fundamentals of the zwitterionic hydrophilic group. *Langmuir*, 7(5), p.842-847.
- Lee, B.S. et al., 2009. Efficacy of controlled-release KMnO₄ (CRP) for controlling dissolved TCE plume in groundwater: A large flow-tank study. *Chemosphere*, 74(6), p.745-750.
- Lee, D.H., Cody, R.D. & Hoyle, E.L., 2001. Laboratory evaluation of the use of surfactants for ground water remediation and the potential for recycling them. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 21(1), p.49-57.
- Lee, M., Kang, H. & Do, W., 2005. Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. *Water Research*, 39(1), p.139-146.
- Leifeld, J., et I. Kögel-Knabner. 2001. « Organic carbon and nitrogen in fine soil fractions after treatment with hydrogen peroxide. » *Soil Biology and Biochemistry* 33 (15): 2155-58.
- Lemaire, J. et al., 2011. Is it possible to remediate a BTEX contaminated chalky aquifer by in situ chemical oxidation? *Chemosphere*, 84(9), p.1181-1187.
- Lemaire, Julien, Michel Bues, Tanina Kabeche, Khalil Hanna, et Marie-Odile Simonnot. 2013. « Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation ». *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (4): 1261–1268.
- Lemière, B. et al., 2008. *Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes*, BRGM.

- Leonard, W.C. & Brown, R.A., 1992. Air sparging: An optimal solution. In Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration Conference. p. 363.
- Liang, C. et al., 2004. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple. *Chemosphere*, 55(9), p.1213-1223.
- Liang, C., Lee, I.-L., et al., 2008. Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media. *Chemosphere*, 70(3), p.426-435.
- Liang, C., Chen, Y.-J. & Chang, K.-J., 2009. Evaluation of persulfate oxidative wet scrubber for removing BTEX gases. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), p.571-579.
- Liang, C., Huang, C.-F. & Chen, Y.-J., 2008. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water Research*, 42(15), p.4091-4100.
- Liang, C. & Lee, I.-L., 2008. In situ iron activated persulfate oxidative fluid sparging treatment of TCE contamination — A proof of concept study. *Journal of Contaminant Hydrology*, 100(3-4), p.91-100.
- Liang, S.H. et al., 2011. Application of persulfate-releasing barrier to remediate MTBE and benzene contaminated groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), p.1162-1168.
- lide, D.R., 2006. *86th Handbook of Chemistry and Physics*,
- Lin, S.-S. & Gurol, M.D., 1998. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environmental Science & Technology*, 32(10), p.1417–1423.
- Long, A., Lei, Y. & Zhang, H., 2014. Degradation of Toluene by a Selective Ferrous Ion Activated Persulfate Oxidation Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(3), p.1033-1039.
- Looney, B.B. & Falta, R.W., 2000. *Vadose Zone Science and Technology Solutions*, Ohio.
- Lopes, S.I.C., M.I. Capela, E.D. van Hullebusch, A. van der Veen, et P.N.L. Lens. 2008. « Influence of Low pH (6, 5 and 4) on Nutrient Dynamics and Characteristics of Acidifying Sulfate Reducing Granular Sludge ». *Process Biochemistry* 43 (11): 1227-38.
- Los Angeles Regional Water Quality Control & Board Jurisdiction, 2009. *Subsurface Injection of In Situ Remedial Reagents (ISRRs)*.
- Lowe, K.S., Gardner, F.G. & Siegrist, R.L., 2002. Field pilot test of in situ chemical oxidation through recirculation using vertical wells. *Ground Water Monitoring & Remediation*, p.106-115.

- MacKinnon, L.K. & Thomson, N.R., 2002. Laboratory-scale in situ chemical oxidation of a perchloroethylene pool using permanganate. *Journal of Contaminant Hydrology*, 56(1), p.49-74.
- Mahmoodlu, M.G., Hassanizadeh, S.M. & Hartog, N., 2014. Evaluation of the kinetic oxidation of aqueous volatile organic compounds by permanganate. *Science of The Total Environment*, 485-486, p.755-763.
- McCray, J.E. et al., 2001a. Biosurfactant-enhanced solubilization of NAPL mixtures. *Journal of Contaminant Hydrology*, 48(1), p.45-68.
- McCray, J.E. et al., 2001b. Biosurfactant-enhanced solubilization of NAPL mixtures. *Journal of Contaminant Hydrology*, 48(1), p.45-68.
- McCray, J.E. et al., 2011. Remediation of NAPL Source Zones: Lessons Learned from Field Studies at Hill and Dover AFB. *Ground Water*, 49(5), p.727-744.
- McGuire, T.M., McDade, J.M. & Newell, C.J., 2006. Performance of DNAPL source depletion technologies at 59 chlorinated solvent-impacted sites. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 26(1), p.73-84.
- Miller, C.M. et al., 1996. Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent. *Water Research*, 30(11), p.2579-2586.
- ata Mitra, S. & Roy, P., 2011. BTEX: A serious ground-water contaminant. *Research Journal of Environmental Sciences*, 5(5), p.394-398.
- Mumford, K.G., Thomson, N.R. & Allen-King, R.M., 2005. Bench-scale investigation of permanganate natural oxidant demand kinetics. *Environmental science & technology*, 39(8), p.2835-2840.
- Murdoch, L. et al., 1997. Hydraulic Fracturing Advances. *Civil Engineering*, 67(5), p.10A-12A.
- Nadim, F., Huang, K.C. & Dahmani, A.M., 2006. Remediation of soil and ground water contaminated with PAH using heat and Fe (II)-EDTA catalyzed persulfate oxidation. *Water, Air, and Soil Pollution : focus*, 6(1-2), p.227-232.
- Norini, M. P. 2007. « Ecodynamique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des communautés microbiennes dans des sols a pollution mixte (HAP, métaux) avant et après traitement par biopile et par désorption thermique ; influence de la rizosphère et de la mycorhization. » Université de Nancy.
- Ojinnaka, C., Osuji, L. & Achugasim, O., 2012. Remediation of hydrocarbons in crude oil-contaminated soils using Fenton's reagent. *Environmental monitoring and assessment*, 184(11), p.6527-6540.
- O'Mahony, M.M. et al., 2006a. The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere*, 63(2), p.307-314.

- O'Mahony, M.M. et al., 2006b. The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere*, 63(2), p.307-314.
- Palaia, T.A. & Sprinkle, C.L., 2004. Results from two pilot tests using pneumatic fracturing and chemical oxidant injection technologies. In Proceedings of the International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey, California.
- Palmroth, M.R.T. et al., 2006. Effect of Modified Fenton's Reaction on Microbial Activity and Removal of PAHs in Creosote Oil Contaminated Soil. *Biodegradation*, 17(2), p.29-39.
- Pennell, K.D. et al., 1994. Surfactant enhanced remediation of soil columns contaminated by residual tetrachloroethylene. *Journal of Contaminant Hydrology*, 16(1), p.35-53.
- Pennell, K.D., Abriola, L.M. & Weber Jr, W.J., 1993. Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns. 1. Experimental investigation. *Environmental science & technology*, 27(12), p.2332-2340.
- Perry, R.H., Green, D.W. & Maloney, J.O., 1997. *Perry's handbook of chemical engineering*,
- Peters, S.M., Wong, T.T. & Agar, J.G., 2001. A Laboratory Study on the Degradation of Gasoline Contamination Using Fenton's Reagent. In n Proceedings 54th Canadian Geotechnical Conference. p. 1170-1177.
- Piscitelli, D. et al., 2015. The fate of MtBE during Fenton-like treatments through laboratory scale column tests. *Journal of Contaminant Hydrology*, 183, p.99-108.
- Porter, M.R., 1995. *Biodegradability of surfactants*,
- Prager, 1995. Benzene Environmental Contaminant. In *Benzene Environmental Contaminant*. Van Nostrand Reinhold.
- Prommer, H., Barry, D.A. & Zheng, C., 2003. MODFLOW/MT3DMS-Based Reactive Multicomponent Transport Modeling. *Ground Water*, 41(2), p.247-257.
- Ravikumar, J.X. & Gurol, M.D., 1994. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environmental Science & Technology*, 28(3), p.394-400.
- Reddy, K.R. & Adams, J.A., 2000. Effect of groundwater flow on remediation of dissolved-phase VOC contamination using air sparging. *Journal of hazardous materials*, 72(2), p.147-165.
- Reddy, K.R. & Adams, J.A., 2001. Effects of soil heterogeneity on airflow patterns and hydrocarbon removal during in situ air sparging. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 127(3), p.234-247.

- Reddy, K.R. & Adams, J.A., 1998. System effects on benzene removal from saturated soils and ground water using air sparging. *Journal of Environmental Engineering*, 124(3), p.288-299.
- Reddy, K.R. & Tekola, L., 2004. Remediation of DNAPL source zones in groundwater using air sparging. *Land Contamination & Reclamation*, 12(2), p.67-84.
- Reisen, F. & Arey, J., 2002. Reactions of Hydroxyl Radicals and Ozone with Acenaphthene and Acenaphthylene. *Environmental Science & Technology*, 36(20), p.4302-4311.
- Rivas, J. et al., 2009a. Ozone treatment of PAH contaminated soils: Operating variables effect. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), p.509-515.
- Rivas, J. et al., 2009b. Ozone treatment of PAH contaminated soils: Operating variables effect. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), p.509-515.
- Rogers, S.W. & Ong, S.K., 2000. Influence of Porous Media, Airflow Rate, and Air Channel Spacing on Benzene NAPL Removal during Air Sparging. *Environmental Science & Technology*, 34(5), p.764-770.
- Romero, A. et al., 2011. Soil remediation by Fenton-like process: Phenol removal and soil organic matter modification. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), p.36-43.
- Schnarr, m. et al., 1998. Laboratory and controlled field experiments using potassium permanganate to remediate trichloroethylene and perchloroethylene DNAPLs in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 29(3), p.205-224.
- Schumb, W.C., Satterfield, C.N. & Wentworth, R.C., 1955. *Hydrogen peroxyde* New York : Reinhold Publishing Corp.,
- Sellers, K.L. & Schreiber, R.P., 1992. Air sparging model for predicting groundwater cleanup rate. *roc. Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection, and Restoration*.
- Semer, R., Adams, J.A. & Reddy, K.R., 1998. An experimental investigation of air flow patterns in saturated soils during air sparging. *Geotechnical & Geological Engineering*, 16(1), p.59-75.
- Semer, R. & Reddy, K.R., 1998. Mechanisms controlling toluene removal from saturated soils during in situ air sparging. *Journal of Hazardous Materials*, 57(1-3), p.209-230.
- Semer, R. & Reddy, K.R., 1998. Mechanisms controlling toluene removal from saturated soils during in situ air sparging. *Journal of Hazardous Materials*, 57(1), p.209-230.
- Siegrist, R.L. et al., 1999. In situ oxidation by fracture emplaced reactive solids. *Environmental Engineering*, 125(5), p.429-440.

- Siegrist, R.L. et al., 2000. Chemical oxidation for remediation of contaminated soil and groundwater. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2000(10), p.203-224.
- Siegrist, R.L. et al., 1998. *Permeation dispersal of reactive fluids for in situ remediation: field studies*, Washington, D. C.: Prepared by Oak Ridge National Laboratory for the US Department of Energy Office of Science and Technology.
- Siegrist, R.L. éd., 2001. *Principles and practices of in situ chemical oxidation using permanganate*, Columbus, Ohio: Battelle Press.
- Siegrist, R.L., Crimi, M.L. & Simpkin, T.J., 2011. *In situ chemical oxidation for groundwater remediation* Springer Science & Business Media.,
- Simonnot, O. & Croze, V., 2012. *Traitement des sols et nappes par oxydation chimique in situ*.
- Singh, N. & Lee, D.G., 2001. Permanganate: A Green and Versatile Industrial Oxidant. *Organic Process Research & Development*, 5(6), p.599-603.
- Soga, K., 2004. A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach. *Journal of Hazardous Materials*, 110(1-3), p.13-27.
- de Souza e Silva, P.T. et al., 2009. Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), p.1269-1273.
- Sra, K., Thomson, N.R. & Barker, J.F., 2008. In situ chemical oxidation of gasoline compounds using persulfate. In *Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Conference*, Houston, TX, November. p. 3-5.
- Sra, K.S., Thomson, N.R. & Barker, J.F., 2010. Persistence of persulfate in uncontaminated aquifer materials. *Environmental science & technology*, 44(8), p.3098-3104.
- Sra, K.S., Thomson, N.R. & Barker, J.F., 2013. Persulfate injection into a gasoline source zone. *Journal of Contaminant Hydrology*, 150, p.35-44.
- Stegemeier, G. & Harold, V., 2001. *Thermal conduction heating for in situ thermal desorption of soils*, Florida.
- Stegemeier, G.L. & Vinegar, H.J., 1997. *Method for recovering contaminants from soil utilizing electrical heating*, Google Patents.
- Strong, M. & Bozzini, C., 2006. Air and ozone Sparging of TCE Using a Directionally Drilled Horizontal Well. In *Proceedings of Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Reclacitrant Compounds*. Monterey, California.
- Stumm, W. & Morgan, J.J., 1996. *Aquatic chemistry* Wiley., New-york.

- Teel, A.L. et al., 2007. Rates of trace mineral-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Engineering*, 133(8), p.853-858.
- Teel, A.L., Ahmad, M. & Watts, R.J., 2011. Persulfate activation by naturally occurring trace minerals. *Journal of Hazardous Materials*, 196, p.153-159.
- Todorov, P.D. et al., 2002. Kinetics of Solubilization of n-Decane and Benzene by Micellar Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 245(2), p.371-382.
- Touzé, S, I. Ignatiadis, et A. Saada. 2005. « Etat de l'art sur la technologie de dépollution des sols et des eaux souterraines par oxydation in-situ ». BRGM/RP-54096-FR. Tsai, T.T. & Kao, C.M., 2009. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), p.466-472.
- Tsakiroglou, C.D. et al., 2013. Dynamics of surfactant-enhanced oil mobilization and solubilization in porous media: Experiments and numerical modeling. *International Journal of Multiphase Flow*, 55, p.11-23.
- Tsitonaki, A. et al., 2010. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(1), p.55-91.
- Tsitonaki, A., Mosbaek, H. & Bjerg, P.L., 2006. Activated persulfate oxidation as a first step in a treatment train. In the International Conference in Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey, California.
- Udell, K.S. & McCarter, R., 1997. *Treatability tests of steam enhanced extraction for the removal of wood treatment chemicals from Visalia Pole Yard soils*, Berkeley, California.
- Udell, K.S. & Stewart, L.D., 1989. *Field study of in situ steam injection and vacuum extraction for recovery of volatile organic solvents*, University of California.
- Ullman, 1996. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*,
- Um, J.-Y. et al., 2013. Pilot Scale Feasibility Test of In-situ Soil Flushing by using « Tween 80 » Solution at Low Concentration for the Xylene Contaminated Site. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 18(6), p.38-47.
- Unger, A.J.A., Sudicky, E.A. & Forsyth, P.A., 1995. Mechanisms controlling vacuum extraction coupled with air sparging for remediation of heterogeneous formations contaminated by dense nonaqueous phase liquids. *Water Resources Research*, 31(8), p.1913-1925.
- United States Environmental Protection Agency, 2006. *In Situ Treatment Technologies for Contaminated Soil*,

- Urynowicz, M.A., Balu, B. & Udayasankar, U., 2008. Kinetics of natural oxidant demand by permanganate in aquifer solids. *Journal of Contaminant Hydrology*, 96(1-4), p.187-194.
- Usman, M. et al., 2012a. Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination. *Fuel*, 96, p.270-276.
- Usman, M. et al., 2012b. Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination. *Fuel*, 96, p.270-276.
- Venny, Gan, S. & Ng, H.K., 2012. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. *Chemical Engineering Journal*, 213, p.295-317.
- Villa, R. D., A. G. Trovo, et R. F. P. Nogueira. 2008. « Environmental implications of soil remediation using the Fenton process. » *Chemosphere* 71 (1): 43-50.
- Vinegar, H.J. et al., 1993. *Vacuum method for removing soil contaminants utilizing thermal conduction heating*, Shell Oil Company.
- Voelker, B.M. & Sulzberger, B., 1996. Effects of fulvic acid on Fe (II) oxidation by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 30(4), p.1106–1114.
- Waldemer, R.H. & Tratnyek, P.G., 2006. Kinetics of Contaminant Degradation by Permanganate. *Environmental Science & Technology*, 40(3), p.1055-1061.
- Watts, R.J. et al., 2000. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 76(1), p.73-89.
- Watts, R.J. et al., 2007. Enhanced stability of hydrogen peroxide in the presence of subsurface solids. *Journal of Contaminant Hydrology*, 91(3-4), p.312-326.
- Watts, R.J. & Stanton, P.C., 1999. Mineralization of sorbed and NAPL-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*, 33(6), p.1405-1414.
- Watts, R.J. & Teel, A.L., 2005. Chemistry of Modified Fenton's reagent (catalyzed H₂O₂ propagations-CHP) for in situ soil and groundwater remediation. *Journal of Environmental Engineering*, 131(4), p.612-622.
- West, O.R. et al., 1998. A field scale test of in situ chemical oxidation through recirculation. In International Conference on Nuclear and Hazardous Waste Management. Lagrange, p. 1051-1057.
- Williams, D.E. & Wilder, D.G., 1971. Gasoline Pollution of a Ground-Water Reservoir—A Case History. *Ground Water*, 9(6), p.50-56.

- Xu, X. & Thomson, N.R., 2009. A long-term bench-scale investigation of permanganate consumption by aquifer materials. *Journal of Contaminant Hydrology*, 110(3-4), p.73-86.
- Yeh, C.K.J., Wu, H.M. & Chen, T.C., 2003. Chemical oxidation of chlorinated non-aqueous phase liquid by hydrogen peroxide in natural sand systems. *Journal of Hazardous Materials*, 96(1), p.29-51.
- Yen, C.-H. et al., 2011. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), p.2097-2102.
- Yu, D.-Y. et al., 2007a. Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel. *Chemosphere*, 66(5), p.799-807.
- Yu, D.-Y. et al., 2007b. Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel. *Chemosphere*, 66(5), p.799-807.
- Zhao, D. et al., 2013. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 254-255, p.228-235.