

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ
PRÉPARÉE À L'INSTITUT UTINAM**

École doctorale n°553

Carnot Pasteur

Doctorat de chimie

Par

M. BOUZID Iheb

**Développement et évaluation d'une méthode à base de mousse pour l'oxydation améliorée
de sols insaturés contaminés par des hydrocarbures**

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 25 janvier 2019

Composition du jury :

Mme. SIMONNOT Marie-Odile	Professeure, LRGP, Université de Lorraine	Rapporteur
M. ATTEIA Olivier	Professeur, ENSEGID, Bordeaux INP	Rapporteur
Mme FILIÂTRE Claudine	Professeure, Institut UTINAM, UBFC	Président du jury
M. PECHAUD Yoan	Maître de conférences, LGE, UPEM	Examinateur
M. FATIN-ROUGE Nicolas	Maître de conférences, Institut UTINAM, UBFC	Directeur de thèse
M. FIEVET Patrick	Professeur, Institut UTINAM, UBFC	Invité
M. GIRAUD Quentin	Docteur, Directeur R&D, INTERA	Invité

À la mémoire de mon oncle Mohamed Hedi...

Remerciements

Je tiens à remercier ici tous les organismes et les personnes qui ont permis l'accomplissement de ce projet de doctorat.

Mes premiers remerciements sont adressés à l'ANR qui, en accompagnant financièrement le projet MOUSTIC, m'a permis de réaliser ce travail.

Je remercie Monsieur Olivier Atteia ainsi que Madame Marie-Odile Simonnot de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse. J'exprime ma gratitude à Madame Claudine Filiâtre et à Monsieur Yoan Péchaud qui ont bien voulu être examinateurs ainsi que les membres du jury invités pour leur disponibilité.

Merci à Sylvain Picaud, directeur du laboratoire, et Patrick Fievet, à la tête de l'équipe NCM, pour leur accueil au sein de leurs équipes.

Ma plus vive reconnaissance revient à Nicolas, mon directeur de thèse qui m'a toujours soutenu, appuyé et aidé à trouver des solutions pour avancer. Merci sincèrement pour ta confiance, ta disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements et conseils judicieux qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je tiens à remercier également tous les partenaires du projet MOUSTIC pour les échanges enrichissants et la bonne humeur, lors des copils.

Je n'oublie pas les bons souvenirs partagés avec tous les collègues avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Merci Samaleh, Sofia et Hida pour votre bonne humeur et pour l'ambiance que vous avez créée dans le laboratoire. Je tiens particulièrement à remercier Julien, sans ta présence et ta disponibilité, ce travail n'aurait pu être mené à bien. Merci pour tes conseils, tes relectures, ton aide précieuse, et aux moments inoubliables qu'on a pu partager lors des congrès. Merci à Sarah de Qualio pour sa disponibilité surtout dans les derniers mois de la thèse ! Un très grand merci à Manue qui était toujours présente lorsqu'on avait besoin d'elle, en espérant d'autres occasions de travailler à nouveau ensemble.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagné tout au long de ces années. Je suis redevable à mes parents, Samira et Ridha, pour leur soutien moral et leur confiance indéfectible dans mes choix. Merci Alaâ, tu as toujours su me remonter le moral dans les moments un peu difficiles.

Merci Holm...

Table des matières

<i>Remerciements</i>	v
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux	xii
Chapitre I. Introduction	1
1.1 Sols et eaux souterraines.....	1
1.2 Sites et sols pollués.....	2
1.3 Polluants organiques persistants.....	3
1.3.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques	5
1.3.1.1 Définition et propriétés physicochimiques	5
1.3.1.2 Origine.....	6
1.3.1.3 Enjeux liés aux HAP	7
1.4 Projet MOUSTIC.....	11
Chapitre II. État de l'art.....	14
2.1 Modes de gestion des SSP	14
2.2 Stratégies de traitement des SSP.....	17
2.2.1 Confinement.....	17
2.2.2 Stabilisation.....	18
2.2.3 Extraction	18
2.2.4 Dégradation.....	20
2.2.4.1 Dégradation biologique	20
2.2.4.2 Dégradation thermique	22
2.2.4.3 Dégradation chimique.....	22
2.3 ISCO	26
2.3.1 Problématiques liées à la mise en œuvre	33
2.3.2 Amélioration de la disponibilité des contaminants.....	39
2.3.2.1 T-ISCO.....	39
2.3.2.2 S-ISCO	40
2.4 Intérêts des mousses dans les traitements <i>in situ</i>	49
2.4.1 Généralités sur les écoulements en milieu poreux	49

2.4.2	Mousses de surfactant dans les sols	50
2.4.3	Formation et disparition.....	53
2.4.4	Stabilité des mousses	53
2.4.5	Méthodes d'injection et domaine d'applicabilité dans les sols.....	58
2.4.6	Utilisation en ISER	61
2.4.6.1	Intérêts et stratégies d'utilisation.....	61
2.4.6.2	Comparaison des contextes de l'ISER et de la récupération du pétrole	62
2.4.6.3	Stratégie de blocage en zones à contraste de perméabilité	63
2.4.6.4	Stratégie de confinement d'un aquifère	65
2.4.6.5	Stratégies d'extraction des contaminants	66
2.4.6.6	Stratégie de vectorisation de réactifs.....	72
Chapitre III.	Dégradation de HAP par le persulfate en présence de surfactant.....	79
Chapitre IV.	Développement d'une méthode utilisant les mousses de surfactant pour la délivrance améliorée de réactifs en milieu insaturé anisotrope.....	102
Chapitre V.	Distribution comparée de persulfate dans des sols réels anisotropes contaminés par des hydrocarbures	124
Chapitre VI.	Étude cinétique comparée de l'oxydation par le persulfate d'hydrocarbures dans des sols contaminés.....	145
Conclusion générale.....	163	
Bibliographie	164	
Liste des abréviations	191	
Liste des symboles.....	193	
Annexes.....	195	

Liste des figures

Figure 1 : Schéma en coupe d'un sol et d'un aquifère.....	2
Figure 2 : Répartition des SSP dans BASOL (données au 01/10/2018)	3
Figure 3 : Poids global des 7 familles de polluants identifiées dans les sols ou dans les nappes des sites pollués, début 2012 en France	4
Figure 4 : Seize HAP classés prioritaires par l'US EPA	5
Figure 5 : Distribution d'un contaminant à l'état dispersé entre les phases atmosphérique, aqueuse et solide.....	7
Figure 6 : Devenir des HAP dans le sol.....	8
Figure 7 : Différentes formes physiques des hydrocarbures contenus dans le sol	8
Figure 8 : Schéma de l'organisation du projet MOUSIC et des relations entre les tâches.	12
Figure 9 : Schéma de principe de l'excavation.....	15
Figure 10 : Algorithme de présélection des stratégies de traitement des SSP	16
Figure 11 : Confinement d'une zone contaminée par isolation de surface	17
Figure 12 : Triangle de la biodégradation	21
Figure 13 : Schéma de principe de l'incinération	22
Figure 14 : Schéma de principe de l'oxydation chimique <i>in situ</i>	23
Figure 15 : Coûts et taux d'utilisation de différentes filières de traitement des sols en France.....	25
Figure 16 : Algorithmes de décision pour une évaluation rapide et indicative de la faisabilité de mise en œuvre de l'ISCO pour une zone source et une zone panache.....	32
Figure 17 : Valeurs de montées capillaires observées pour des matériaux de perméabilités différentes.....	35
Figure 18 : Désorption et solubilisation de HAP par du surfactant et leur dégradation en solution aqueuse par oxydation	40
Figure 19 : Représentation simplifiée des différents types de surfactants	41
Figure 20 : Représentation schématique d'un surfactant absorbé à une interface eau/huile	41
Figure 21 : Évolution schématique de la tension interfaciale en fonction de la concentration de surfactant	42
Figure 22 : Angle de contact et tensions interfaciales entre une surface solide et deux fluides non-miscibles.	43
Figure 23 : Angles de contact et mouillabilité d'une surface	43
Figure 24 : Pression capillaire dans un système huile/eau.....	44
Figure 25 : Aspect typique d'une courbe d'imbibition-drainage dans un sol	44

Figure 26 : Évolution schématique de la solubilité d'un composé hydrophobe en fonction de la concentration en surfactant.....	46
Figure 27 : Structure d'une mousse liquide stabilisée par du surfactant.....	51
Figure 28 : Représentation d'une mousse liquide et du drainage de film sous l'effet de la gravité	51
Figure 29 : Schéma de mousses faible et forte dans un sol en comparaison d'un système classique gaz-liquide.....	52
Figure 30 : Mécanismes de formation des lamelles.....	53
Figure 31 : Représentation schématique d'un isotherme de la pression de disjonction	54
Figure 32 : Illustration de la déstabilisation de mousse et apparition d'un front d'hydratation.....	55
Figure 33 : Effet Gibbs – Marangoni.....	55
Figure 34 : Gouttelettes d'huile piégées dans les lamelles d'une mousse	56
Figure 35 : Représentation schématique des phénomènes d'entrée et de pontage par une gouttelette d'huile dans une lamelle.....	57
Figure 36 : Représentation schématique des trois méthodes d'injection des mousses dans une colonne de sol.....	58
Figure 37 : Vitesse de propagation de mousses injectées par différentes méthodes en fonction de la perméabilité du sol	60
Figure 38 : Gradient de pression à débit donné, pour différentes méthodes d'injection de mousse en fonction de la perméabilité du sol	60
Figure 39 : Schéma de propagation d'une solution aqueuse et de mousse en présence d'un contraste de perméabilité	61
Figure 40 : Illustration des différentes stratégies d'utilisation des mousses fortes en milieu poreux stratifié	62
Figure 41 : Schéma montrant comment une zone « voleuse » plus perméables peut entraîner un détournement du liquide injecté.....	63
Figure 42 : Représentation schématique de la stratégie utilisée par Hirasaki pour améliorer la récupération de DNAPL dans une couche moins perméable	64
Figure 43 : Coupe transversale montrant la position des puits et les niveaux de DNAPL avant et après traitement.....	64
Figure 44 : Représentation schématique du confinement d'une zone source par l'injection de mousse	65
Figure 45 : Photos d'un micro-modèle contaminé par du TCE au cours de son balayage par de la mousse préfabriquée	66
Figure 46 : Images de la propagation de mousse et du déplacement du DNAPL en colonne	67
Figure 47 : Mobilisation de p-xylène par la mousse en milieu anisotrope	68
Figure 48 : Configurations utilisées lors des tests de terrain pour l'extraction comparée de résiduels de DNAPL avec une solution de surfactant et de la mousse	69

Figure 49 : Échantillon de sol 3 semaines après l'injection de mousse montrant la présence de bulles de gaz.....	69
Figure 50 : Images de la propagation de H ₂ non stabilisé et stabilisé par la mousse en cellule 2D. CF : frange capillaire. SZ : zone saturée.....	73
Figure 51 : Photographies de la distribution de NZVI avec différents fluides aqueux.....	74
Figure 52 : Vues de dessus de colonnes après l'injection de NZVI transporté par différents fluides	75
Figure 53 : Photographies montrant la distribution du bleu de Coomassie par deux fluides	76
Figure 54 : Schéma global présentant la logique suivie au cours de la thèse	78

Liste des tableaux

Tableau 1 : Toxicité des HAP	9
Tableau 2 : Textes réglementaires relatifs aux valeurs limites de contamination dans l'eau potable, l'air ambiant et les denrées alimentaires.....	10
Tableau 3 : Modes et stratégies de gestion, accompagnées des techniques de traitements de SSP	24
Tableau 4 : Quelques caractéristiques d'oxydants usuels	26
Tableau 5 : Valeurs de MSR pour le pyrène dans différentes solutions de surfactants.....	47
Tableau 6 : Gammes de conductivités hydrauliques pour différents types de matériaux ...	50
Tableau 7 : Distances de propagation latérales et verticales autour du puits d'injection en fonction des fluides utilisées de NZVI	75

Chapitre I.

Introduction

1.1 Sols et eaux souterraines

Le *sol*, au sens pédologique, peut être défini comme étant un système dynamique situé à l'interface de la lithosphère, de la biosphère et de l'atmosphère. C'est un *milieu poreux hétérogène*, discontinu et structuré, constituant la couche supérieure de la croûte terrestre. Le sol est un milieu triphasique composé d'une matrice solide organo-minérale, d'une phase gazeuse, et d'une phase liquide constituant la solution du sol.

Les différents sols résultent de l'érosion physique et biologique des roches-mères (Atteia, 2015). La couche superficielle est aussi constituée de la dégradation des formes de vie en surface. A l'échelle macroscopique, le sol est généralement structuré en couches horizontales, appelées *horizons* ou *strates*, et ses caractéristiques varient dans l'espace et dans le temps.

La zone *insaturée* du sol, appelée *vadose*, où les pores sont occupés par l'air, se situe sur une profondeur allant de quelques mètres à quelques dizaines de mètres (Cha *et al.*, 2005). L'*aquifère*, est une formation géologique souterraine résultant de l'infiltration de l'eau à travers le réseau poreux du sol sous l'effet de la gravité ou de la pression hydraulique. La zone *saturée* appelée *nappe phréatique* se situe dans les couches plus profondes du sol. Toutefois, une nappe peut être libre ou captive selon qu'elle est ou non directement située entre deux strates non transmissives appelées *aquiclude*s. La quantité d'eau pouvant être stockée dépend de la porosité accessible. La *porosité* est le rapport entre l'espace vide et l'espace total dans le milieu. La limite entre la zone saturée et non saturée dans laquelle l'eau est retenue par succion capillaire est appelée *frange capillaire* (Figure 1).

La vitesse de circulation de l'eau dans les aquifères est variable. Elle est le produit de la perméabilité du sol, qui est sa capacité à laisser s'écouler les fluides, et du gradient hydraulique, qui représente la pente à l'écoulement de la nappe.

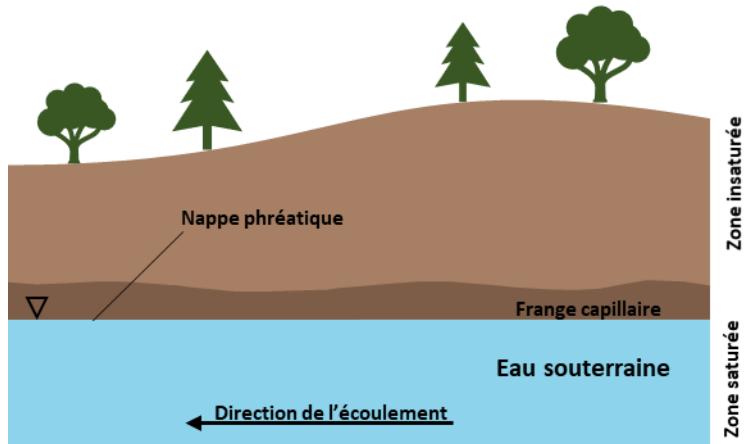


Figure 1 : Schéma en coupe d'un sol et d'un aquifère.

1.2 Sites et sols pollués

La *pollution* est définie comme l'introduction dans l'air, l'eau et le sol, de matières solides ou de fluides qui entraînent l'altération de ces environnements, et présentant des effets néfastes pour les êtres humains ou les écosystèmes. Les *activités anthropiques* sont souvent à l'origine de la pollution impactant la qualité de l'air, de l'eau et du sol, avant de rejoindre des récepteurs biologiques. Avec plus de 7,5 milliards d'individus et une croissance annuelle de 1,2%, la pression anthropique sur l'utilisation de ces ressources ne cesse d'augmenter.

La révolution industrielle, les guerres, et les activités minières et agricoles, ont eu des conséquences majeures sur les sols et ont laissé un héritage de *sites et sols pollués* (*SSP*) en Europe et dans le monde (Bundschuh *et al.*, 2012; DG ENV, 2003; Rodríguez-Eugenio *et al.*, 2018). Dans le domaine des *SSP*, le sol inclut également les sols de définition agronomiques et l'ensemble des formations géologiques meubles situées sous les sites pollués (Simonnot et Croze, 2008).

La pollution des sols a des origines diverses, qui résultent souvent de *zones sources*, autour desquelles se développent des *zones diffuses*. Les zones sources ont un impact à long terme sur l'utilisation des ressources (infrastructures, sols, air, eaux, biosphère) dans un volume plus ou moins important, qui dépend de la *mobilité*, de la toxicité et de la dégradabilité des contaminants dans le milieu (Calvet *et al.*, 2005). Les pollutions sont un frein au redéveloppement à cause des menaces qu'elles représentent. Elles conduisent à l'abandon de zones bénéficiant pourtant d'infrastructures, et au grignotage important d'espaces naturels mettant en péril des écosystèmes.

L'Agence européenne de l'environnement estime à environ 342 000 le nombre de sites contaminés. Un tiers de ces sites ont été identifié et environ 15% ont été mis en conformité. En France, le ministère de la Transition écologique et solidaire a

inventorié les sites pollués depuis le début des années 1990, dans une base de données appelée *Basol*. Au 1er octobre 2018, Basol comptabilisait 6893 sites et sols pollués, répertoriés en 5 catégories comme montré sur la Figure 2.

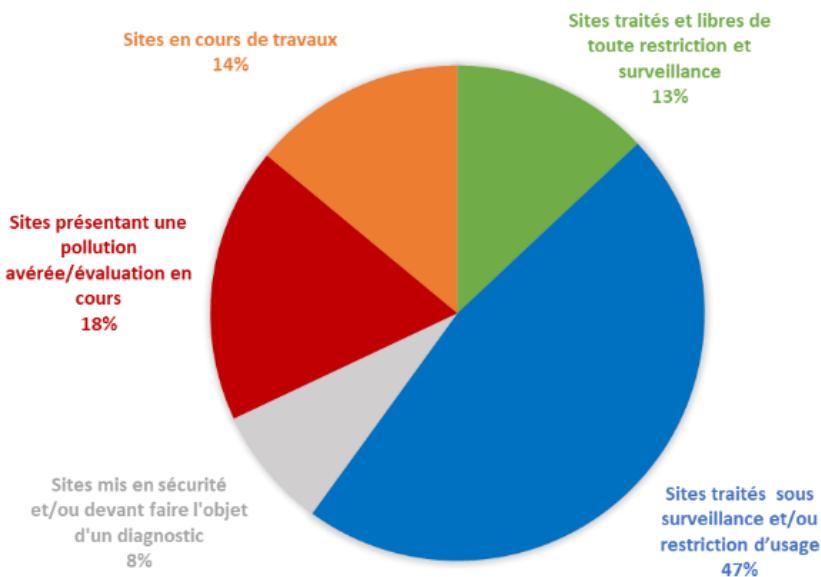


Figure 2 : Répartition des SSP dans BASOL (données au 01/10/2018).

1.3 Polluants organiques persistants

De nombreux contaminants chimiques peuvent avoir un effet délétère sur la qualité des eaux, de l'air, des sols, mais aussi sur les écosystèmes et l'homme. En France, les trois-quarts des pollutions sont liés aux *hydrocarbures*. Parmi ces pollutions, 33% concernent les hydrocarbures classiques (essence, etc.), 17% sont liées aux hydrocarbures halogénés et 19% impliquent des hydrocarbures aromatiques. On entend par hydrocarbures aromatiques, les *hydrocarbures aromatiques polycycliques* (HAP) et la liste des composés monocycliques constitués du benzène, du toluène, des éthyle benzènes et xylènes (BTEX). La Figure 3 présente le poids global des 7 familles de polluants identifiées dans les sols ou dans les nappes au droit des sites pollués, début 2012 sur le territoire français (Antoni, 2013).

La convention de Stockholm sur les *polluants organiques persistants (POP)* a été adoptée lors d'une conférence de plénipotentiaires, le 22/05/2001. Elle est entrée en vigueur le 17/05/2004. Elle a pour objet de protéger la santé humaine et l'environnement contre les POP, à travers une série de mesures visant à réduire et finalement éliminer leur dissémination. La convention établit une liste d'une centaine de molécules organiques, peu à peu complétée par des composés émergeants. Ce classement en contaminants persistants est réalisé sur la base de certaines de leurs propriétés dans l'environnement : 1) elles sont persistantes, leur dégradation en des

composés moins dangereux pouvant demander des années ; 2) elles sont mobilisées et transportées sur de longues distances dans l'air et dans l'eau ; 3) elles sont bioaccumulables ; et 4) elles sont fortement toxiques.

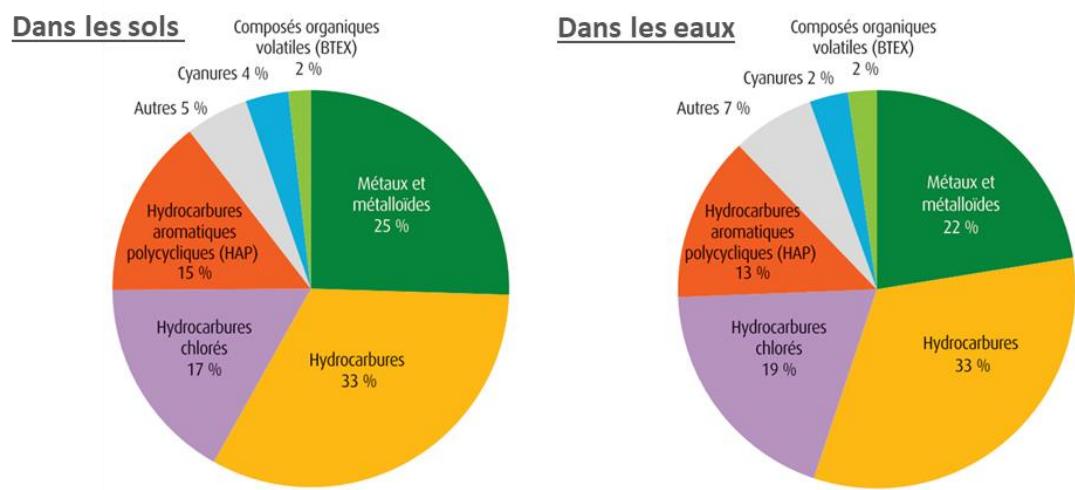


Figure 3 : Poids global des 7 familles de polluants identifiées dans les sols ou dans les nappes des sites pollués, début 2012 en France (Antoni, 2013).

Les POP peuvent provoquer des maladies chez les hommes et les animaux même avec de faibles niveaux d'exposition. Ces composés toxiques entraînent des troubles endocriniens, des malformations congénitales, des maladies cardiovasculaires, des dommages au système nerveux, ainsi que des cancers (Convention de Stockholm, 2001).

Les hydrocarbures halogénés, les HAP et les BTEX représentent respectivement 63, 15 et 8% des composés de cette liste. Les POP sont liés à de nombreuses activités anthropiques :

- fonderie, mécanique, traitement de surfaces, électronique pour les éléments traces métallique,
- combustion pour les HAP, les furanes et les polychlorobiphényles (PCB),
- fabrication de pesticides et précurseurs de l'industrie chimique pour les triazines et les organohalogénés.

Cette liste s'allongera certainement dans le futur, en raison de nouveaux usages, de nouvelles connaissances et la meilleure détection des molécules (Gültekin et Ince, 2007; Snyder *et al.*, 2007).

1.3.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques

1.3.1.1 Définition et propriétés physicochimiques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent un groupe de molécules, assez stables chimiquement, sur lesquelles nous avons travaillé dans cette thèse. Ils sont connus de longue date pour leur fréquence dans les problèmes de contamination des sols et des eaux, associés à leur toxicité et à leur persistance (Antoni, 2013). Ils comportent au moins deux noyaux benzéniques accolés, et sont constitués essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Dans cette famille de plusieurs centaines de molécules, 16 HAP présentées sur la Figure 4, sont répertoriés par l'American Environmental Protection Agency (US EPA) et dans la liste des polluants organiques persistants pour leur fréquence dans les eaux, la simplicité de leur structure chimique et la facilité à les détecter (INERIS, 2005).

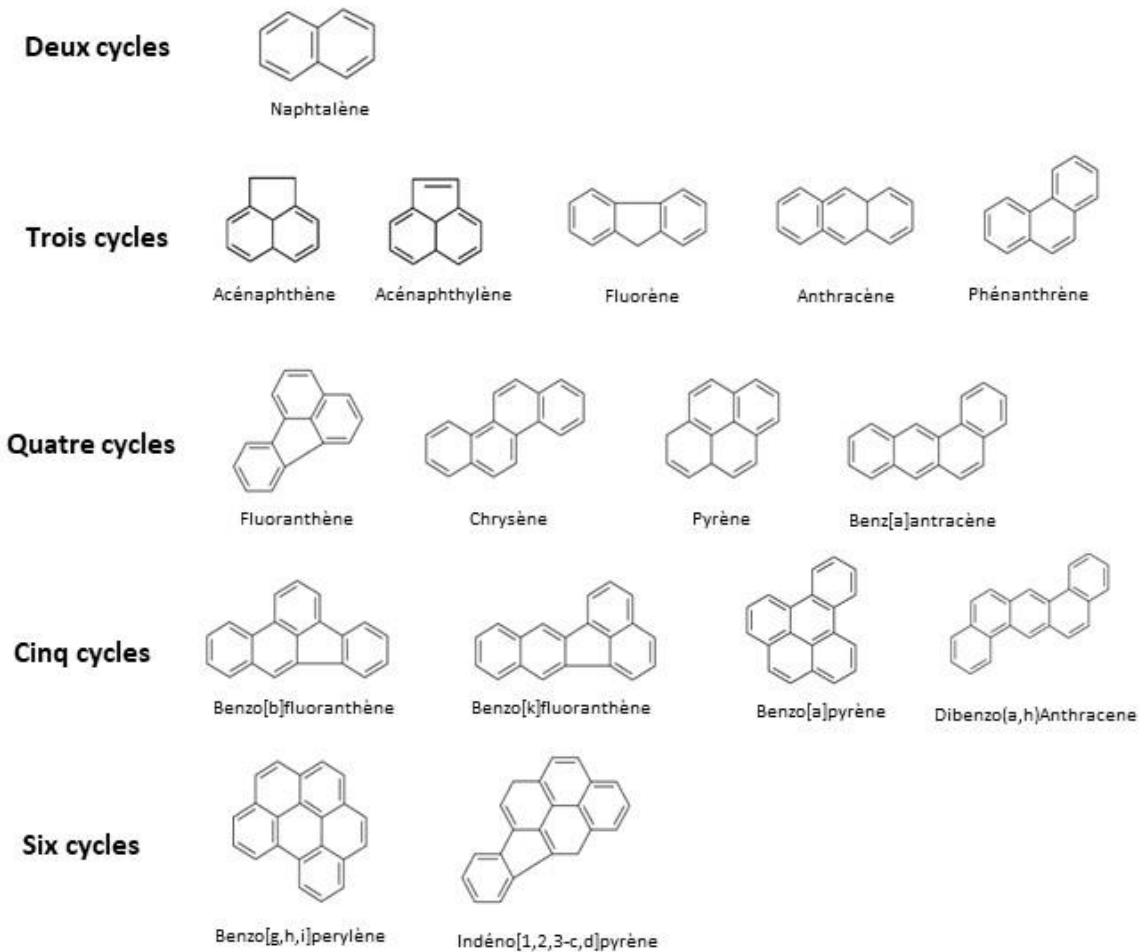


Figure 4 : Seize HAP classés prioritaires par l'US EPA.

La détermination de leur concentration dans les échantillons permet, à coût modéré, d'évaluer le niveau de concentration en HAP totaux et d'évaluer le caractère mobile de cette contamination.

Ce sont des molécules hydrophobes, apolaires et neutres. On distingue les HAP légers, constitués de deux ou trois cycles, ayant une solubilité de 1 à 0,27 mg.L⁻¹, excepté le naphtalène, qui est plus mobile étant à la 'frontière' entre les HAP et les BTEX. Les HAP lourds possèdent de 4 à 6 cycles. Ils sont quasiment insolubles, difficilement biodégradables et fortement séquestrés dans les sols. Leur masse molaire est supérieure à 128 g.mol⁻¹.

Les HAP sont classés comme semi-volatils car, à l'exception du naphtalène, leur point d'ébullition est supérieur à 200 °C. A l'état précipité, ils représentent un réservoir qui alimente à long terme les eaux qui les baignent. Le *coefficient de partage* d'un composé entre l'octanol et l'eau (Kow), exprime sa polarité, et renseigne sur sa balance hydrophile/lipophile et donc sur son état dans un aquifère. Il est défini en établissant le rapport des concentrations, à l'équilibre, du composé entre une phase n-octanol et la phase aqueuse. Une valeur de log K_{ow} supérieure à 4 indique un composé hydrophobe, plus susceptible de s'adsorber sur le sol (Lemière *et al.*, 2008), ce qui est le cas des 16 US EPA HAP. L'annexe 1 présente les principales propriétés physicochimiques des 16 US EPA HAP (INERIS, 2005).

1.3.1.2 Origine

Les HAP sont des sous-produits de combustion incomplète. Leur présence dans les compartiments environnementaux (eau, air, sol, biomasse) a une origine naturelle ou anthropique. La teneur des HAP d'origine naturelle dans les sols est <10 µg.kg⁻¹. Ces HAP peuvent avoir comme source les feux de forêts et les éruptions volcaniques (Youngblood et Blumer, 1975). Mais certains d'entre eux sont aussi synthétisés par des végétaux (Girard *et al.*, 2011). L'origine anthropique est la source majeure de production des HAP (Wilcke, 2007). Ces HAP sont rejetés dans l'environnement lors de l'utilisation des énergies fossiles et de leurs produits dérivés tels que la *créosote* et le *goudron*. La créosote est obtenue par distillation de goudron de houille, elle est utilisée pour la préservation du bois, même si elle est aujourd'hui bannie en Europe (directive 2001/90/EC). Il existe plusieurs goudrons de houille, issus de différents procédés tels que la fabrication du coke en sidérurgie et la production de méthane pour les anciennes usines à gaz. Ces goudrons, riches en HAP, ont une composition chimique complexe, étant constitués de plus de mille composés organiques (Brown *et al.*, 2006). Les HAP y sont les composés majeurs avec des pourcentages allant de 15 à 40% en masse (Birak et Miller, 2009). Le naphtalène est le HAP le plus abondant dans les goudrons de houille et les goudrons sidérurgiques, ainsi que les composés à 3 cycles (Birak et Miller, 2009; Hauswirth *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 1997). Les goudrons sont aussi composés en moyenne de 35% d'asphaltènes qui sont responsables des changements de mouillabilité des surfaces polaires (Zheng et Powers, 2003). Une fois

libérés dans le milieu poreux, les goudrons, plus denses que l'eau, migrent lentement dans la nappe phréatique jusqu'à atteindre une couche imperméable (Birak et Miller, 2009). Ils peuvent donc être des sources de contaminants en phase dissoute sur le long terme. D'autres activités humaines (industrie chimique, sidérurgie, moteurs à combustion, incinérateurs de déchets urbains, chauffages domestiques...), génèrent beaucoup de HAP. Ces activités entraînent la pollution de l'environnement et particulièrement des sols par les HAP.

1.3.1.3 Enjeux liés aux HAP

Présence des HAP dans les sols

Dans le milieu naturel, avant d'être potentiellement captés par un organisme vivant, les contaminants se distribuent entre les phases liquide, vapeur et solide. Cette répartition dépend des propriétés physico-chimiques des molécules et du milieu dans lequel elles se trouvent (Barriuso *et al.*, 1996). Ainsi un contaminant organique en contact plus ou moins fréquent avec des eaux se trouvera aussi en équilibre avec la phase aqueuse, la phase gazeuse et la phase adsorbée. Un schéma simplifié des relations à l'état dispersé est donné à la Figure 5.

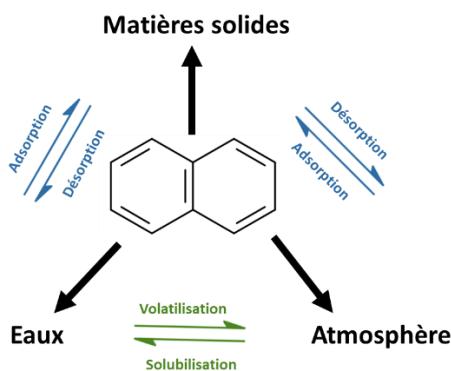


Figure 5 : Distribution d'un contaminant à l'état dispersé entre les phases atmosphérique, aqueuse et solide.

Les hydrocarbures accidentellement déversés dans le sol vont migrer à travers le milieu poreux perméable, interagir avec la matrice et s'y adsorber (Humel *et al.*, 2017). La disponibilité d'un contaminant peut être définie comme la fraction pouvant subir des processus d'ordre biologique, chimique ou physique (Ranc, 2016). Il s'agit des processus de transport diffusif, convectif, et colloïdal, des équilibres sorption/désorption, et de dissolution, en plus des processus biologiques, essentiellement de *dégradation* par les micro-organismes et par les végétaux (Figure 6). Ces processus affectent leur mobilité.

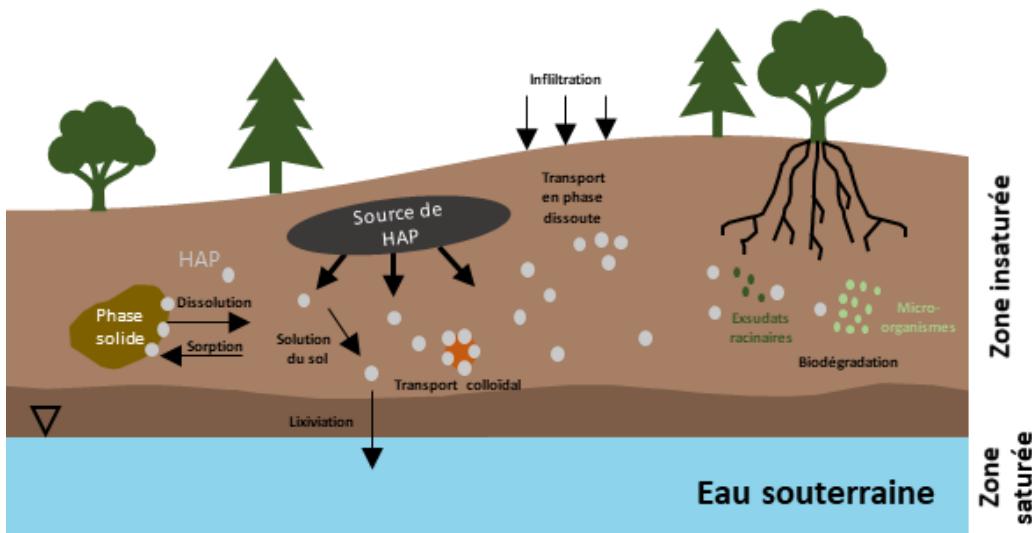


Figure 6 : Devenir des HAP dans le sol (adapté de Guijisaite, 2008).

Différents microenvironnements, présentés sur la Figure 7, conduisent à des cinétiques de dissolution multi-exponentielles pour un contaminant pur comme le phénanthrène (Johnson *et al.*, 2001; Volkering *et al.*, 1998). De même, avec la morphogénèse des sols, une fraction des contaminants introduits peut ne plus être mobilisable à moins de dissoudre la matrice.

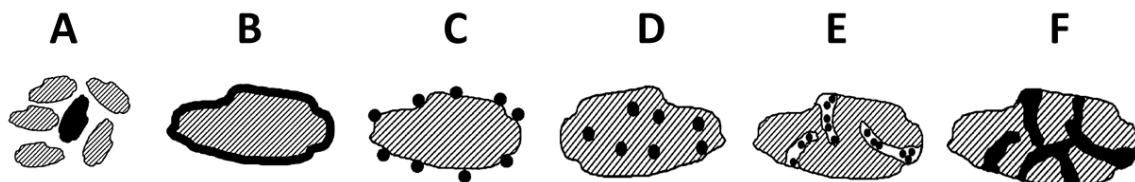


Figure 7 : Différentes formes physiques des hydrocarbures contenus dans le sol : particules solides (A), films liquides (B), adsorbés (C), piégés (D), et dans des micropores (E et F) (adapté de Volkering *et al.*, 1998).

La disponibilité des HAP diminue avec la *granulométrie* du sol et le vieillissement de la contamination (Amellal *et al.*, 2001; L. Ma *et al.*, 2012; Ncibi *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2014). Les HAP possèdent en général deux fractions : une fraction facilement mobile et biodégradable, et une fraction inerte (F Javier Rivas, 2006).

Toxicité pour l'homme et l'environnement

Dans l'environnement, la contamination des sols et des eaux par les hydrocarbures, est généralement causée par des écoulements et des émissions atmosphériques.

A cause de leur faible dégradabilité et leur stabilité, certains HAP s'accumulent dans les organismes vivants et donnent lieu à de l'amplification biologique dans les chaînes trophiques.

Dans les zones agricoles et maraîchères, les HAP peuvent migrer du sol vers les végétaux, contaminant ainsi les denrées. L'homme est donc exposé aux HAP principalement par voie orale, via son alimentation. Chez l'homme, la plupart des intoxications au HAP sont chroniques, c'est-à-dire une exposition à de faibles doses sur une longue période (Bonnard *et al.*, 2010). La toxicité provient essentiellement de *métabolites* des HAP, qui les transforment en époxydes, quinones ou dérivés hydroxylés sous l'action d'enzymes. Ces derniers se liant ensuite à des molécules biologiques actives telles que des protéines, de l'ARN ou de l'ADN et perturbant leur fonction.

Tableau 1 : Toxicité des HAP (Leoz-Garziandia, 2001).

16 US EPA HAP	Toxicité	Cancérogenèse	Mutagenèse	Rapporté dans
Naphtalène	Modérée	Non confirmée		EPA-TSCA
Acénaphtylène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
Acénaphtène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
Fluorène	Faible		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Anthracène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Phénanthrène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Fluoranthène	Modérée	Non confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
Pyrène	Modérée	Non confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
Benzo(a)anthracène	Elevée	Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
Benzo(b)fluoranthène		Confirmée	Constatée	IARC
Benzo(k)fluoranthène		Confirmée	Constatée	IARC
Chrysène		Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
Benzo(a) pyrène	Elevée	Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
Benzo(g,h,i)pérylene		Non confirmée	Constatée	ARC
Indeno(1,2,3-cd)pyrène		Confirmée	Constatée	EPA-TSCA, IARC
Dibenz(a,h)anthracène	Elevée	Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC

(*) Mutagène pour l'homme

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

Les effets néfastes des HAP sur la santé sont nombreux et dépendent du mode, de la durée, et de la dose d'exposition. Les données expérimentales disponibles chez

l'animal ont montré des effets néfastes sur la santé, tels que des effets hépatiques, hématologiques, immunologiques et le développement d'athéroscléroses, des effets sur la reproduction, génotoxiques et cancérogènes (Leoz-Garziandia, 2001).

Les risques sanitaires les plus importants liés aux HAP sont leurs effets mutagène et cancérogène (Lamichhane *et al.*, 2017). En effet, beaucoup d'entre eux ont été reconnus comme cancérogènes possibles, probables ou avérés chez l'homme par le Centre international de recherche sur le cancer (IARC), l'US EPA, et l'Union européenne (Tableau 1).

Les effets délétères des HAP ont conduit à l'établissement de textes réglementaires au fil des années. Ces textes ont fixé des valeurs réglementaires seuil pour des concentrations dans l'environnement et dans les denrées alimentaires. Les plus importants sont mentionnés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Textes réglementaires relatifs aux valeurs limites de contamination dans l'eau potable, l'air ambiant et les denrées alimentaires.

	Cible	Contenu
Décret n°2001-1220 du 20/12/2001, en application de la directive européenne 98/83/CE du 3/11/1998 paru dans le JORF n° 297 du 22/12/2001 et remplaçant le décret français n°89-3 du 03/01/1989 paru dans le JORF du 4/01/1989	Eaux destinées à la consommation humaine	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration totale inférieure à 0,1 µg.L⁻¹ en benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène et indéno(1,2,3-cd)pyrène. - Concentration limite inférieure à 0,01 µg.L⁻¹ pour le benzo(a)pyrène
Directive 2004/107/CE du Parlement Européen et du Conseil de l'Union Européenne du 15/12/2004 applicable en 2012	Air ambiant	Concentration limite de 1 ng.m ⁻³ pour le benzo(a)pyrène en moyenne annuelle calculée sur le contenu de la fraction PM10* des poussières en suspension
Règlement 2011/835/UE de la Commission de l'Union Européenne du 19/08/2011 modifiant le règlement 2006/1881/CE de la Commission du 19/12/2006	Denrées alimentaires	<p>Concentrations totales maximales de benzo(a)pyrène, benz(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène et chrysène :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 10 µg.kg⁻¹ pour les huiles et les graisses - 12 µg.kg⁻¹ pour les viandes et poissons fumés - 1 µg.kg⁻¹ pour les préparations à base de céréales et préparations pour nourrissons

(*) PM10 correspond aux particules qui franchissent à 50% un orifice de diamètre égal à 10 µm.

La gestion des SSP en France est basée sur l'évaluation des risques, et non sur l'application de normes arbitraires qui ne tiennent pas compte de la diversité des environnements. C'est pour cette raison qu'aucun seuil réglementaire n'a été fixé pour les SSP en France. Cependant, il existe pour les HAP des valeurs de constat d'impact (VCI) en fonction de leur usage. Par exemple, les VCI pour le benzo(a)pyrène et le chrysène varient de 7 à 10 350 µg.g⁻¹ de matière sèche et de 25 à 25 200 µg.g⁻¹ respectivement pour des VCI à usage sensible ou usage non sensible.

1.4 Projet MOUSTIC

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet *ANR MOUSTIC* (MOUSses pour les Traitements *In situ* de zones insaturées Contaminées par des hydrocarbures). Il a démarré en 2015 et il est soutenu par le pôle de compétitivité AXELERA. Ce projet a pour objectif de dépasser les limites actuelles en termes d'efficacité, de durabilité, de coût et de faisabilité pour la remédiation *in situ* de zones insaturées contaminées par des hydrocarbures du type HAP, à travers le développement des mousses de surfactants. L'enjeu est lié à la migration verticale des fluides injectés en zone insaturée à cause des effets gravitaires importants. Dans les sols perméables, ceci induit un faible *rayon d'influence (ROI)* autour du puits d'injection. L'approche consiste à utiliser les mousses pour distribuer des réactifs de dégradation (oxydants forts et micro-organismes), avec l'idée de *mettre en contact avec le polluant et laisser agir*, compte-tenu de la faible disponibilité des contaminants visés. Les point clés du projet sont de :

- promouvoir les propriétés des mousses pour le transport de réactifs à travers les zones hétérogènes et de faible accessibilité (sous-sols à fort contraste de perméabilité ou situés sous des fondations ou encore dans des structures souterraines). Le but étant de délivrer des matières actives (oxydants, microorganismes, nutriments) de manière plus homogène et d'assurer l'efficacité de la dégradation des contaminants ;
- modéliser les propriétés du transport et du transfert de matière par des mousses, de l'échelle du pore à celle du terrain, ainsi que la simulation numérique des cinétiques de dégradation ;
- tester la technologie développée à l'échelle pilote (100 m³) sur un site contaminé, et mener une évaluation bénéfices / coûts / risques par rapport aux méthodes de traitements établies.

Le projet fait collaborer quatre partenaires industriels et académiques :

- L’Institut UTINAM (Univers, Temps-fréquence, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement, Molécules) : Unité mixte de recherche du CNRS présente dans l’Université de Franche- Comté,
- Le laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE) de l’Université de Paris-Est Marne la Vallée,
- INTERA, société d’ingénierie spécialisée en géosciences et modélisation,
- REMEA, société du groupe Solétanche Bachy, spécialisée dans les opérations de dépollution des sols et du traitement des eaux industrielles.

Le projet a été divisé en cinq tâches (Figure 8) pour lesquelles les partenaires responsables sont indiqués :

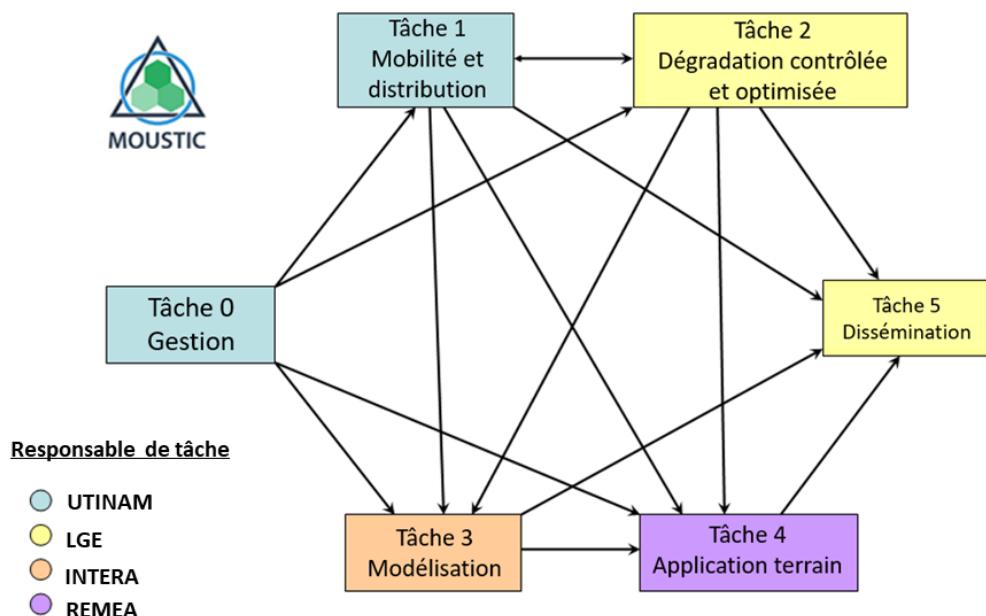


Figure 8 : Schéma de l’organisation du projet MOUSTIC et des relations entre les tâches.

- *Tâche 0 (UTINAM, LGE, INTERA, REMEA) : gestion du projet.*
- *Tâche 1 (UTINAM, LGE) : mobilité et distribution de matière active.* D'une part, il s'agit de relier les propriétés du transport des mousses aux caractéristiques de sols insaturés physico-chimiquement hétérogènes. D'autre part, d'y délivrer de manière rapide et homogène des matières actives.
- *Tâche 2 (LGE, UTINAM) : dégradation contrôlée et optimale des contaminants.* Cette tâche concerne l'optimisation de la délivrance de matières actives pour la dégradation des hydrocarbures en zones insaturées. Elle met en œuvre les stratégies d'oxydation (UTINAM), de biodégradation et leur combinaison synergique (LGE).
- *Tâche 3 (INTERA) : modélisation du transport par les mousses.* Dans cette tâche, le transport des mousses, la délivrance de matières actives en zone insaturée et les cinétiques de dégradation à l'échelle du terrain sont modélisés.
- *Tâche 4 (REMEA, LGE, INTERA, UTINAM) : tests et évaluations de terrain.* Cette tâche est dédiée à la mise en œuvre de la délivrance de matières actives par les mousses dans des zones insaturées contaminées par des hydrocarbures, hétérogènes et de faible accessibilité. Elle est évaluée en termes de faisabilité et d'analyses multi-critères par rapport aux technologies de références.
- *Tâche 5 (LGE, UTINAM, INETRA, REMEA) : dissémination des résultats.*

La sélection du site test ayant été tardive (septembre 2018), les travaux relatés dans cette thèse ont été réalisés sur des milieux modèles, mais réalistes, de complexité croissante. *In fine*, ils ont permis d'adapter des méthodes robustes facilement transposables aux sols du site. Pour une question de concision et d'avancement, il n'est pas fait mention des caractéristiques du site test.

Chapitre II.

État de l'art

2.1 Modes de gestion des SSP

De nombreux outils et stratégies ont été développés pour traiter les zones sources de pollution qui peuvent être utilisés seuls ou combinés (Colombano *et al.*, 2010; Kuppusamy *et al.*, 2017). Leur sélection dépend de nombreux facteurs, tels que les propriétés physico-chimiques des contaminants et leur accessibilité, ainsi que le contexte géologique et hydrogéologique.

Il existe trois stratégies de gestion des SSP : la gestion *ex situ* appelée aussi *hors site*, *sur-site* et *in situ*. Les deux premières stratégies nécessitent l'utilisation d'équipements lourds pour creuser et excaver le sol où la contamination a été détectée comme montré à la Figure 9.

L'*excavation* des sols pollués est la solution de référence pour l'élimination des zones sources et elle est largement utilisée. En France, en 2012, 33 % des huit millions de tonnes de terre gérées, l'ont été hors-site ; et 15 % du tonnage de sol pollué géré l'a été sur-site (ADEME, 2014a). L'excavation permet de stopper la dispersion des contaminants. En outre, elle élimine définitivement et rapidement le problème, et elle offre une revalorisation du site à travers le changement des terres. Cependant, l'excavation est limitée par des problèmes d'accessibilité au contaminant. En particulier, lorsque la contamination se situe sous un bâtiment en activité, ou lorsque la profondeur est supérieure à 7 m, notamment en présence de nappes à écoulement rapide. Enfin, elle est aussi limitée par les risques liés à la manipulation des matériaux pollués, et aux coûts de transport et de gestion (Mann *et al.*, 1993).

Par ailleurs, la gestion *hors-site* implique l'acheminement des terres contaminées excavées vers des centres de traitement ou d'enfouissement. La rapidité de ce mode de gestion constitue une excellente solution pour les petits chantiers, tels que ceux des promoteurs immobiliers et d'aménageurs privés.

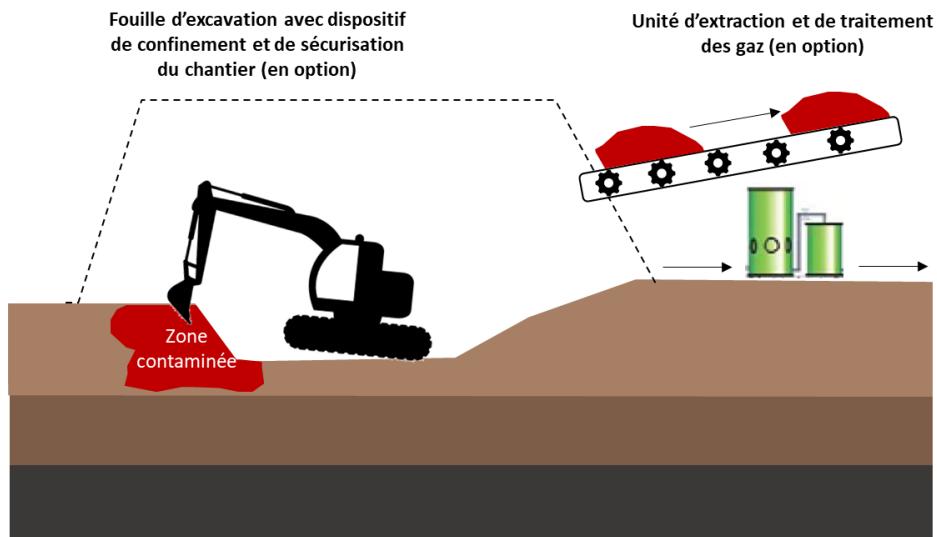


Figure 9 : Schéma de principe de l'excavation (adapté de Colombano *et al.*, 2010).

Pour le mode de gestion sur site, le traitement est opéré en surface du milieu pollué. Les terres ou les eaux traitées sont généralement remises en place pour éviter des coûts supplémentaires. Toutefois, cette stratégie nécessite la mobilisation de matériels et de personnels, ce qui a des conséquences en termes de coûts, de risques sur la santé et la sécurité.

Les traitements *in situ* sont directement réalisés au sein du milieu pollué. Dans ce cas, l'excavation du sol n'est pas nécessaire. Contrairement aux deux stratégies précédentes, celle-ci peut être appliquée quand la contamination est profonde ou qu'elle se situe sous un bâtiment en activité.

Les traitements *in situ* présentent moins de risques d'exposition. En revanche, les difficultés principales liées à cette stratégie sont d'assurer un traitement effectif, uniforme et contrôlé, notamment en présence de zones peu perméables et de contaminants récalcitrants (US EPA, 2006). Un suivi de la qualité des eaux souterraines et de l'air doit être réalisé par rapport à la gestion des risques de dissémination, qui sont pris en compte dans la mise en œuvre du traitement. Cette stratégie est souvent mise en œuvre pour les sites de taille significative. En 2012, la gestion *in situ* a représenté 52 % des terres polluées gérées (ADEME, 2014a). La Figure 10 présente un algorithme pour guider le choix de la stratégie de gestion des SSP.

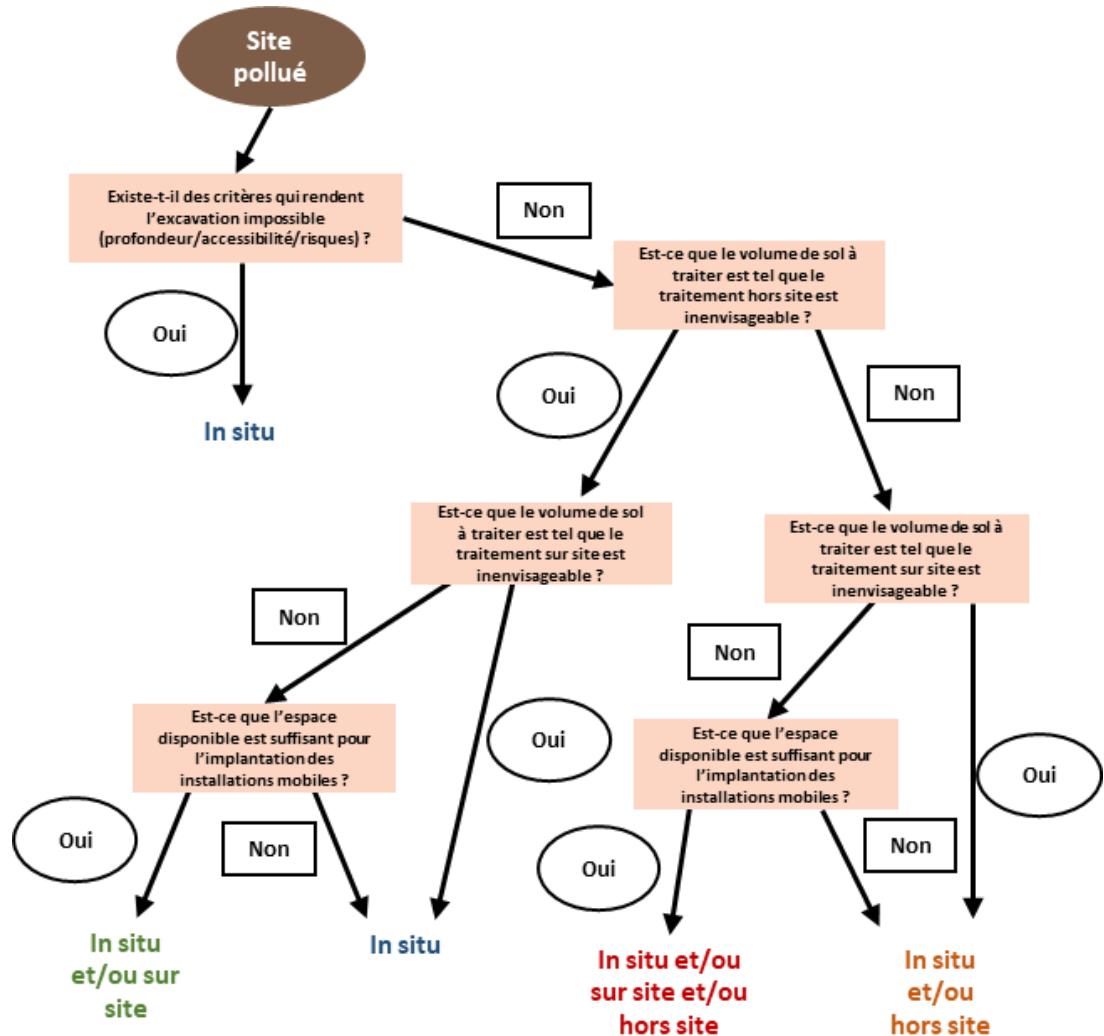


Figure 10 : Algorithme de présélection des stratégies de traitement des SSP (adapté de Dufresne, 2013).

2.2 Stratégies de traitement des SSP

2.2.1 Confinement

Les technologies de *confinement* consistent à isoler la source de pollution du reste du milieu, à l'aide de matériaux cimentiers, argileux ou synthétiques pour couper les voies de transfert. Ce type de traitement peut être appliqué à presque tous les types de pollutions : composés organiques volatiles (COV), composés organo-halogénés volatils (COHV), PCB, HAP, métaux et métalloïdes.

Le confinement peut être effectué aussi bien sur sol excavé qu'*in situ*. Dans le premier cas, le confinement est réalisé en centre de stockage. Dans le deuxième, l'installation de barrières physiques imperméables aux écoulements est nécessaire autour de la source de pollution (Devlin et Parker, 1996).

Le confinement d'un sol contaminé peut aussi être réalisé en le transformant localement en une matrice peu perméable, en chauffant le sol au-delà de 1600 °C. Cela entraîne la fusion du sol et sa vitrification lors du refroidissement. Néanmoins, cette option est extrêmement couteuse et réalisée sur de petits volumes.

Lorsque le traitement est réalisé *in situ*, des barrières physiques que le contaminant ne peut traverser sont mises en place. Il peut s'agir d'entourer la zone contaminée d'une barrière imperméable aux écoulements comme une membrane en PEHD, des murs ou en coulis imperméables ou des rideaux de palplanches. Cette barrière empêche les fluides extérieurs de venir lixivier la zone polluée. Il est également possible de recouvrir de la surface, pour l'isoler et empêcher la contamination de l'atmosphère au-dessus du sol pollué, et l'infiltration de l'eau comme montré sur la Figure 11. En zone saturée, des barrières transmissives appelées barrières perméables réactives peuvent être mises en place. Ce sont généralement des tranchées réalisées en aval hydraulique de la zone contaminée et remplies d'un réactif qui fixe le contaminant, comme du charbon actif, ou le dégrade.

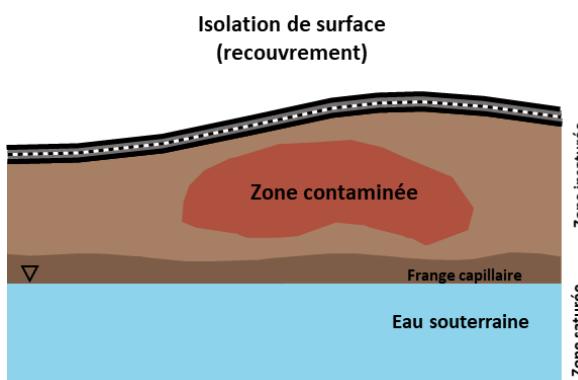


Figure 11 : Confinement d'une zone contaminée par isolation de surface (adapté de Colombano *et al.*, 2010).

En général, le confinement est une option économique adaptée aux grands volumes pollués. Néanmoins, si le transfert de pollution est éliminé, la pollution n'est souvent pas détruite et reste une menace sur le long terme. Il est donc important de garder la mémoire de la pollution, de faire des suivis à long terme, ainsi que d'entretenir les barrières mises en place. En 2012, le confinement représentait 19,1 % du tonnage total de sol pollué géré. Environ 93 % du sol confiné l'était hors-site, dans des centres de stockage.

2.2.2 Stabilisation

La *stabilisation* a pour but de piéger les polluants dans leur matrice, afin de réduire leur mobilité. Elle repose sur l'injection d'un réactif, dissous ou en suspension, pour réduire, voire éliminer la mobilité d'un contaminant.

La stabilisation chimique est utilisée *in situ* ou sur sol excavé essentiellement sur les polluants de type métaux et métalloïdes (chrome, arsenic, plomb, cadmium, cuivre, zinc et mercure), et dans une moindre mesure, sur certains composés organiques peu biodégradables (PCB, créosotes et pesticides).

Ce traitement atténue le transfert des polluants, mais ne permet pas de les détruire à moins d'être associé à une réaction de dégradation dans le cas des contaminants organiques. Il s'applique essentiellement dans des sols homogènes et perméables, pour s'assurer d'un bon contact entre contaminant et réactif de stabilisation. En 2012, la stabilisation chimique représentait 5,5 % du tonnage total des sols gérés. Elle a été réalisée à 92% sur-site. Selon les conditions du terrain, il est possible de traiter jusqu'à 100 m³/j.

Moins utilisée, la *phytostabilisation*, menée *in situ* ou sur sol excavé, emploie des végétaux pour séquestrer les polluants de type métaux et métalloïdes dans les couches superficielles du sol afin de limiter leur mobilité. La stabilisation a lieu essentiellement autour des racines. Elle est surtout employée lorsque la biodisponibilité des polluants est déjà faible.

2.2.3 Extraction

Les technologies d'*extraction* sont surtout utilisées *in situ* pour récupérer et éliminer les contaminants des eaux et des sols. En présence d'une zone source, l'extraction est souvent la stratégie la moins coûteuse et la plus sûre (ITRC, 2004). Plusieurs techniques existent dont le choix dépend des propriétés des contaminants, de leur état et du milieu.

Le pompage est souvent la solution préférée pour traiter les aquifères pollués. En effet, elle est économique, efficace et s'applique sur les pollutions organiques et minérales, qu'elles soient sous forme libre ou dissoute. Si la pollution est sous forme de phase pure, il permet de la récupérer en quantités importantes au début du

traitement. Cependant, son efficacité décroît au fil de la quantité restante du polluant dans le milieu, en laissant ainsi souvent une quantité considérable dans le sol. Le pompage s'applique dans des aquifères relativement perméables et homogènes. Cependant, les durées de pompage sont longues en absence de traitement de la source de pollution.

Le venting en zone insaturée ou *sparging* en zone saturée consistent à extraire les contaminants volatils par transfert dans une phase gazeuse mobile (ADEME, 2011; Khan *et al.*, 2004). La circulation d'air provoque un renouvellement du gaz dans les pores du sol qui sollicite les équilibres chimiques de distribution des contaminants entre l'air, l'eau et le sol. Les vapeurs récupérées sont ensuite traitées en surface. Néanmoins, ces techniques sont limitées par la tension de vapeur qui doit être supérieure à 67 Pa à 20 °C (Colombano *et al.*, 2010). Ces techniques ont été utilisées lorsque le milieu poreux est relativement perméable et isotrope.

La désorption thermique peut être utilisée sur sol excavé ou en mode *in situ* dans la zone contaminée (Roudier, 2005). En mode *ex situ*, les terres excavées sont mis dans des unités de désorption, qui sont des fours atteignant des températures de l'ordre de 540 °C. Elles permettent ainsi le détachement des contaminants adsorbés des particules du sol et favorisent leur volatilisation. Menée en mode *ex situ*, elle est moins dangereuse pour l'environnement, à condition de contrôler les émanations gazeuses nocives. Pour la désorption thermique *in situ*, le sol est chauffé directement par une résistance électrique ou en injectant de la vapeur dans les zones contaminées. L'efficacité de ce traitement peut atteindre 95%, mais il est fortement influencé par la présence de *matière organique naturelle (NOM)* dans le sol, ainsi que par son *anisotropie*. En 2012, les traitements thermiques ont représenté 5% du tonnage total de sol traité, et environ 68% du sol traité l'a été *in situ*.

Le lavage du sol est une méthode qui permet l'extraction et la récupération d'une large gamme de polluants piégés dans le sol. Elle peut être employée *in situ* ou sur sol excavé. Pour les cations métalliques, l'extraction se fait par lixiviation à l'aide d'acides ou de molécules chélatantes comme l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) ou l'acide citrique. L'apport d'agents chélatants solubilisent les métaux et évitent leur précipitation par la formation de complexes stables. Pour les contaminants organiques, le lavage est réalisé avec des solutions de *surfactant* appelée aussi *tensioactif*, en général au-dessus d'une concentration limite appelé *concentration micellaire critique (CMC)*. L'ajout du surfactant pour améliorer l'extraction de polluants sera discutée en détails dans la partie 2.3.2.2. La combinaison d'agents chélatants et de surfactants peut aussi utilisée pour le traitement de sols contaminés à la fois par des molécules organiques et par des métaux (Hahladakis *et al.*, 2014). En 2012, le lavage des sols a représenté 1 % du tonnage total de sol traité. Environ 90 % du sol traité par lavage l'a été sur-site (ADEME, 2014a).

Enfin, lorsque le sol est contaminé par des métaux disponibles, les techniques de *phytoextraction* peuvent être employées *in situ*. Cette technologie repose sur

l'utilisation des plantes accumulatrices qui sont capables de transporter et de concentrer les contaminants du sol vers leur biomasse. Les plantes sont par la suite récoltées et incinérées. Ce procédé s'applique essentiellement lorsque les surfaces polluées sont importantes, sur des sols limoneux à sableux jusqu'à 50 cm de profondeur (Colombano *et al.*, 2010). Cette technique est limitée essentiellement par les durées de traitement souvent supérieures à 20 ans, et par l'hétérogénéité de distribution des polluants.

2.2.4 Dégradation

Les technologies de *dégradation* ont pour but de détruire complètement ou partiellement les contaminants. Elles peuvent être employées *in situ* ou sur sol excavé. On distingue les traitements de dégradation biologiques, thermiques et chimiques.

2.2.4.1 Dégradation biologique

Un composé est dit *biodégradable* lorsqu'il est transformé en un autre composé par l'action de microorganismes (Carey *et al.*, 2000). La *dégradation biologique* ou *biodégradation* est basée sur l'utilisation de différents microorganismes comme les bactéries (Biache *et al.*, 2017; Singh et Thakur, 2006), les champignons (Yan et Viraraghavan, 2003), les enzymes (Rodríguez Couto et Toca Herrera, 2006), les algues (Ruas *et al.*, 2018), pour dégrader des contaminants à base de carbone dans le but de les transformer en des composés moins ou non toxiques. Elle peut s'effectuer en présence ou en absence plus au moins stricte d'oxygène. C'est une approche peu coûteuse, largement acceptée du public, et à faible impact sur la qualité des eaux (Siegrist *et al.*, 2011).

On distingue :

- la *bioaugmentation*, dans laquelle des microorganismes du milieu, spécifiques aux polluants ciblés sont injectés,
- la *biostimulation* durant laquelle les conditions sont optimisées pour la biodégradation, en apportant nutriments ou oxygène (*bioventing* ou *biosparging*).

La biodégradation aérobie est employée pour des sols ayant des conductivités hydrauliques supérieures à 10^{-6} m.s⁻¹. Les temps de traitement nécessaires varient de 6 mois à 5 ans. Plusieurs facteurs doivent être contrôlés lors de la mise en place d'un traitement de biodégradation *in situ* qui sont résumés sur la Figure 12.

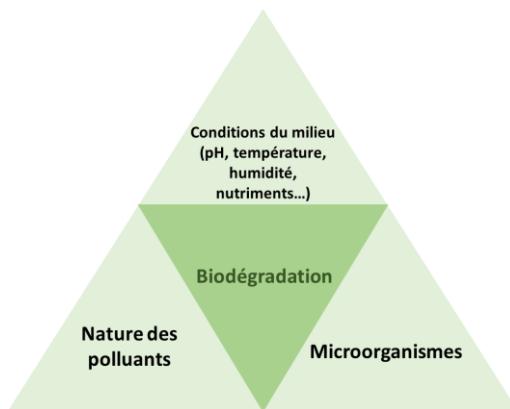


Figure 12 : Triangle de la biodégradation (adapté de Suthersan et McDonough, 1996).

La biodégradation présente quelques désavantages parmi lesquels l'incapacité des microorganismes à dégrader les effluents à forte *demande chimique en oxygène* (DCO) qui est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder toute la matière organique contenue dans une eau. Les polluants doivent être disponibles, biodégradables et surtout non toxiques (Robinson *et al.*, 2001). La présence de métaux ou de métalloïdes toxiques ou de cyanure dans le sol peut avoir un effet néfaste sur l'activité microbienne.

Pour améliorer l'efficacité des traitements biologiques, l'emploi d'un surfactant ou l'utilisation d'une pré-oxydation peut être nécessaire pour augmenter la biodisponibilité des polluants. La compatibilité des deux opérations constitue un point critique de la réussite de la mise en œuvre. Le surfactant peut, en outre, constituer une source de carbone pour les bactéries et accélérer le processus de dégradation. Les technologies de biodégradation sont de plus en plus utilisées. En 2012 en France, elles représentaient 62,9 % du tonnage total des sols traités. Environ 70 % du tonnage traité par biodégradation l'a été de façon *in situ* (ADEME, 2014a).

Les végétaux peuvent dégrader certains polluants organiques à travers leur activité métabolique ou en dehors de la plante via la production d'enzymes extra-racinaires (Xiao *et al.*, 2015). On parle alors de *phytobiodégradation*. Ces techniques sont utilisées *in situ* ou sur du sol excavé en cas de faible pollution ou de pollution résiduelle (Gan *et al.*, 2009).

Enfin, un certain nombre de sites modérément contaminés, pour lesquels le risque et la pression à la réutilisation sont faibles, sont laissés en *atténuation naturelle contrôlée* (McLaughlan *et al.*, 2006). L'atténuation naturelle rassemble l'ensemble de mécanismes conduisant, sans intervention humaine, à réduire la masse, la toxicité, la mobilité, le volume, le flux ou la concentration de plusieurs types de pollutions (Atteia et Verardo, 2014). Dans certains cas, des nutriments sont ajoutés dans les sols ou les eaux souterraines, afin de créer les conditions favorables à l'activité des microorganismes responsables de la biodégradation des contaminants. On parle alors

d'atténuation naturelle dynamisée. L'atténuation naturelle est le mode de gestion le plus économique, mais la remédiation peut être très longue et largement affectée par la nature et l'hétérogénéité de répartition des polluants. Les HAP sont très peu disponibles à la dégradation, en revanche, leur séquestration dans les sols au cours du vieillissement est très efficace.

2.2.4.2 Dégradation thermique

La *dégradation thermique* utilise la chaleur pour dégrader les contaminants tels que les HAP présents dans les sols contaminés. Les températures utilisées sont généralement assez élevées provoquant ainsi la minéralisation des composés sous forme de CO₂, de vapeur d'eau et de cendres. L'incinération est une technique utilisée sur du sol excavé ou *in situ*. En mode *ex situ*, elle consiste à brûler les sols contaminés dans un four atteignant des températures extrêmes allant de 870 à 1200°C, induisant alors leur destruction avec ou sans phase de volatilisation. Elle est applicable sur une large gamme de contaminants et de concentrations, mais les plus visés sont les composés organiques. A cause de leur coût, les technologies d'incinération *ex situ* ont été utilisées pour traiter 0,1 % du tonnage total de sol pollué géré en 2012 en France (ADEME, 2014a). La Figure 13 résume le principe de l'incinération *ex situ*.

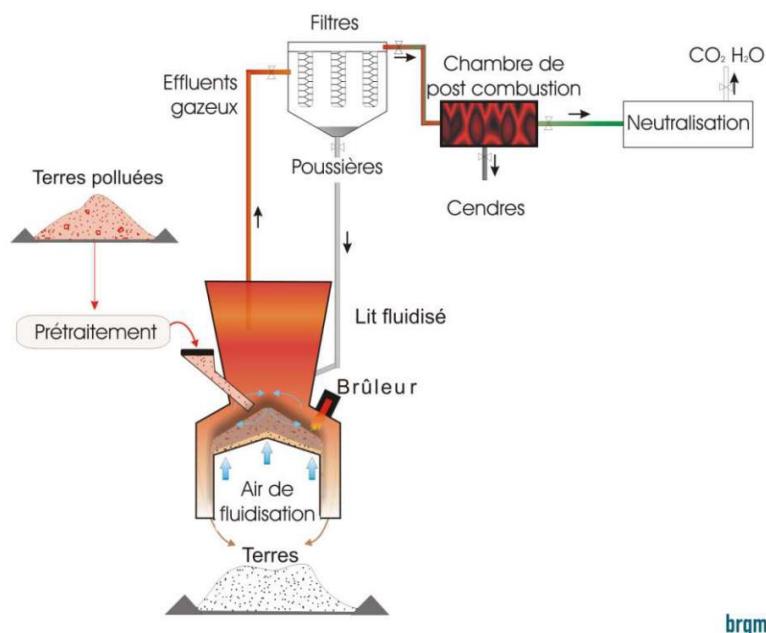


Figure 13 : Schéma de principe de l'incinération (Colombano *et al.*, 2010).

2.2.4.3 Dégradation chimique

La *dégradation chimique*, consiste en une destruction des contaminants par contact avec des réactifs oxydants ou réducteurs, sous formes liquide, solide ou gazeuse. Elle peut être employée sur sol excavé ou *in situ*, dans les sols contaminés saturés ou

insaturés. En tant que méthodes chimiques, elles se caractérisent par des coûts potentiellement élevés et par des risques liés à la toxicité et à l'activité des produits utilisés. Néanmoins, elle a ses avantages dans le cadre de pollutions dures et récalcitrantes. En France, moins de 0,3 % du tonnage total de sol pollué traité l'a été de cette façon en 2012 (ADEME, 2014a).

La *réduction chimique in situ* (*In situ chemical reduction, ISCR*) consiste à injecter un réducteur, donneur d'électrons, dans les sols, pour transformer les polluants. La réduction est souvent employée pour la déhalogénéation des solvants chlorés ou pour la réduction du Cr(VI) en Cr(III), moins mobile et moins毒ique.

L'*oxydation chimique in-situ* (*In situ chemical oxidation, ISCO*) consiste à injecter dans la nappe ou dans le sol un *agent oxydant*, accepteur d'électrons, pour dégrader les polluants. La Figure 14 montre le schéma de principe de l'ISCO. Injecté dans un résiduel de zone source ou dans un panache de polluants dissous, l'oxydant dégrade les contaminants en sous-produits. L'usage d'oxydants forts a pour but d'éliminer la récalcitrance des composés chimiques et de les minéraliser en sous-produits inoffensifs (CO₂, eau, nitrate...). Si la réaction d'oxydation n'est pas complète, elle entraîne la formation de sous-produits, dont la mobilité et la toxicité doivent être évaluées et éventuellement contrôlées. L'ISCO permet de traiter un grand nombre de contaminations (BTEX, HAP, hydrocarbures pétroliers, solvants chlorés, PBC, phénols, etc) à l'exception des métaux et métalloïdes.

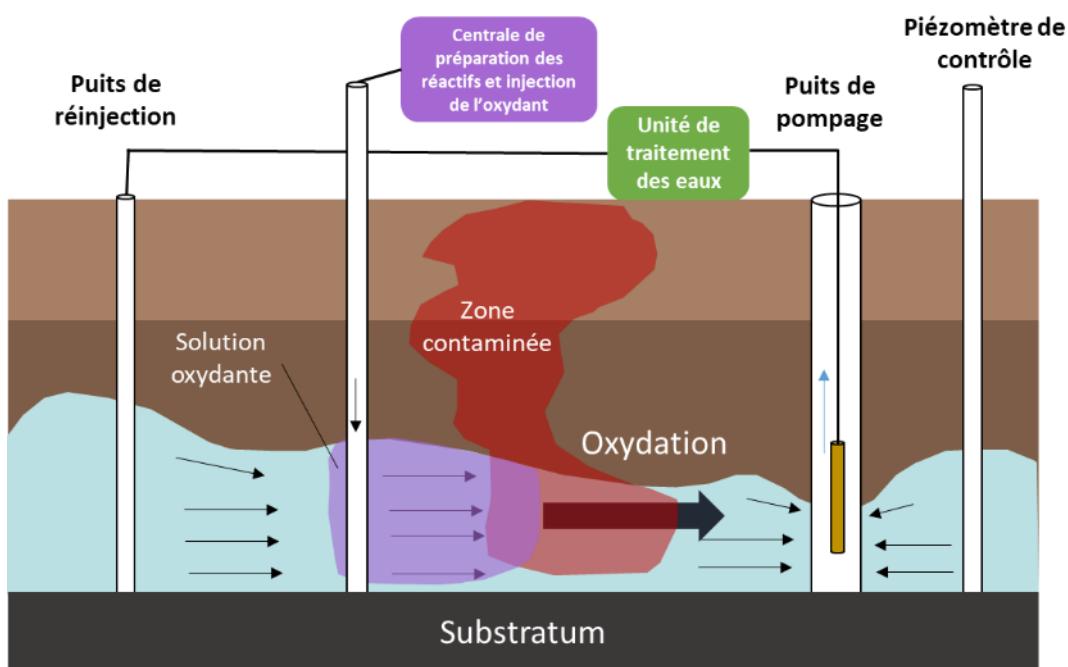


Figure 14 : Schéma de principe de l'oxydation chimique *in situ* (adapté de Colombano *et al.*, 2010).

Un avantage de l'ISCO réside dans la rapidité du traitement, entre quelques semaines et quelques mois. Le temps nécessaire à un traitement ISCO dépend de l'étendue et du volume de la contamination, de l'accessibilité du contaminant, de

l'agent oxydant employé et du mode d'application. Le traitement d'une zone source est généralement plus rapide que le traitement d'un panache (ADEME, 2014b).

Le Tableau 3 résume les modes et stratégies de gestion, ainsi que les techniques de traitements des SSP.

Tableau 3 : Modes et stratégies de gestion, accompagnées des techniques de traitements de SSP.

Stratégie	<i>Ex situ</i> ou sur site	<i>In situ</i>
Extraction de la pollution	Excavation Désorption thermique Lavage du sol	Pompage Venting/sparging Désorption thermique <i>in situ</i> Lavage du sol <i>in situ</i> Phytoextraction
Piégeage de la pollution		Confinement Stabilisation Phytostabilisation
Dégredation de la pollution	Biodégradation Incinération Réduction chimique Oxydation chimique	Bioaugmentation/Biostimulation Bioventing/biosparging Phytoremédiation Réduction chimique <i>in situ</i> (ISCR) Oxydation chimique <i>in situ</i> (ISCO)

La Figure 15 présente les coûts et taux d'utilisation de différentes filières de traitement des sols en France.



Figure 15 : Coûts et taux d'utilisation de différentes filières de traitement des sols en France (données extraites d'ADEME, 2014a et de Colombano *et al.*, 2010).

2.3 ISCO

Plusieurs oxydants sont utilisés pour traiter les contaminations du sol, les plus courant d'entre eux sont :

- le *permanganate* (Brown *et al.*, 2003; De Souza Silva *et al.*, 2009; Forsey, 2004; Forsey *et al.*, 2010; Ranc *et al.*, 2017; Shih *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2015),
- le *réactif de Fenton* (Ferrarese *et al.*, 2008; Gryzenia *et al.*, 2009; Huguenot *et al.*, 2015; Kulik *et al.*, 2006; Laurent *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2011; Lundstedt *et al.*, 2006; Palmroth *et al.*, 2006; Ranc *et al.*, 2017; Shih *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2009; Usman *et al.*, 2016; Venny *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2017; Yap *et al.*, 2011),
- l'*ozone* (Haapea et Tuhkanen, 2006; Kulik *et al.*, 2006; Rivas, 2006; Stehr *et al.*, 2001),
- le *persulfate* (Abtahi, 2018; Deng *et al.*, 2015; Ferrarese *et al.*, 2008; Gryzenia *et al.*, 2009; Lemaire *et al.*, 2013a, 2013b; Liao *et al.*, 2014; Lominchar *et al.*, 2018; Medina *et al.*, 2018; Mora *et al.*, 2014, 2016; Nadim *et al.*, 2006; Peluffo *et al.*, 2018, 2016; Ranc *et al.*, 2017; Richardson *et al.*, 2011; Shih *et al.*, 2016; Tsitonaki *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2013).

La nature du polluant, les caractéristiques de la contamination et du site pollué (géologie, hydrogéologie et géochimie), le coût et le comportement de l'oxydant interviennent dans le choix du réactif. Le Tableau 4 résume les potentiels standards d'oxydoréduction de ces oxydants.

Tableau 4 : Quelques caractéristiques d'oxydants usuels.

Réactif	Agent oxydant	Couple oxydant/réducteur	E° (V/ESH)
Réactif de Fenton	Radical hydroxyle	$\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$	2,86
Persulfate activé	Radical sulfate	$\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}$	2,60
Ozone	Ozone	O_3/O_2	2,07
Persulfate	Persulfate	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	2,01
Permanganate	Permanganate	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	1,69

Réactif de Fenton

Le réactif de Fenton génère des radicaux hydroxyles très réactifs. Ces derniers possèdent le pouvoir oxydant le plus fort dans l'eau (Tableau 4). Ce réactif est constitué de peroxyde d'hydrogène H₂O₂, et d'un catalyseur métallique souvent du fer(II).

Le fer(II) peut être ajouté au sol de deux façons :

- Pour les réactifs de Fenton classiques ou acides, le fer est administré sous la forme d'une solution de FeSO₄ et le sol doit être acidifié à pH<4 avec un acide fort pour maintenir le *fer(II)* en solution.

- Pour éviter une acidification des sols ou dans le cas où ils ont un pouvoir tampon élevé sur le pH, un agent complexant organique tel que l'EDTA, le catéchol ou l'acide citrique sont ajoutés au fer(II) pour le maintenir en solution (Ferrarese *et al.*, 2008; Siegrist *et al.*, 2011). On parle alors de « *Fenton modifié* ».

La formation du radical hydroxyle, OH[•], est expliquée par l'éq.1. La demi-équation rédox qui fait intervenir le radical hydroxyle est donnée dans l'éq.2. Les radicaux hydroxyles regénèrent des ions Fe²⁺ selon les réactions 3, et 4 (Kang et Hua, 2005).



La génération des radicaux HO[•] peut aussi être réalisée par voie électrochimique (électro-Fenton) sans emploi du fer (II) (Mousset *et al.*, 2014a).

Habituellement, l'oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton obéit à une cinétique d'ordre 2 (Watts et Teel, 2006).

Le réactif de Fenton est peu persistant dans le sol à cause de la forte réactivité des radicaux hydroxyles. Son temps de demi-vie est faible, de l'ordre de la minute. Parmi les facteurs limitants du réactif de Fenton, on peut citer le transport très contrôlé et difficile de H₂O₂ car il peut s'enflammer spontanément au-delà de 30% dans l'eau (Pilli *et al.*, 2015). A cause de son pouvoir corrosif, l'utilisation des puits en acier inoxydable est nécessaire. Son injection peut entraîner des dégagements de vapeurs toxiques d'hydrocarbures (Pilli *et al.*, 2015). Le réactif de Fenton n'est pas efficace dans des environnements alcalins et l'acidification des sols peut entraîner la mobilisation de métaux lourds (Diya'udeen *et al.*, 2012; Usman *et al.*, 2016). Les radicaux hydroxyles

peuvent aussi être neutralisés par plusieurs réactions parasites avec les carbonates, les nitrates, les chlorures ou les sulfates par exemple selon les équations 5 à 8 (Liao *et al.*, 2001; Siegrist *et al.*, 2011). En plus, l'utilisation du réactif de Fenton peut fortement augmenter la perméabilité du sol, en oxydant les matières organiques naturelles, augmentant ainsi sa porosité (Usman *et al.*, 2016).



Le réactif de Fenton est applicable pour une large gamme de contaminants comme les éthènes et éthanes, les BTEX, la fraction légère et moyenne des HAP, phénols et la fraction légère des huiles minérales. Cependant, il est moins efficace pour oxyder les fractions lourdes d'hydrocarbures, peu mobiles (Usman *et al.*, 2016).

Persulfate de sodium

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ est utilisé depuis peu dans le traitement des sols et des eaux. Très soluble dans l'eau, $0,556 \text{ kg.l}^{-1}$ à 20°C , son potentiel standard d'oxydo-réduction est égal à $2,01\text{V/ESH}$. Le persulfate agit par *transfert électronique* et permet de dégrader une large gamme de contaminants organiques. La demi-équation rédox mise en jeu pour l'oxydation par le persulfate est donnée par l'équation 9 :



Le potentiel standard d'oxydo-réduction du persulfate peut être plus élevé lorsqu'il est activé sous la forme du radical sulfate (Tableau 4). Le *persulfate activé* implique des mécanismes réactionnels *radicalaires* (Siegrist *et al.*, 2011; Watts et Teel, 2006). Il peut être activé par la chaleur, par l'ajout de fer(II) de manière identique au réactif de Fenton, par le peroxyde d'hydrogène, et par augmentation du pH au-delà de 11.

L'activation du persulfate permet de générer les radicaux sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et HO^\bullet dans l'eau. Bien plus réactifs que le persulfate non activé, leur sélectivité est inversement proportionnelle à leur réactivité (Block *et al.*, 2004; Bouzid *et al.*, 2017; Huang *et al.*, 2002). Néanmoins, les radicaux sulfates $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sont plus sélectifs des molécules aromatiques (Liang et Su, 2009).

L'efficacité d'oxydation des HAP par le persulfate activé suit l'ordre : activation thermique > activation par le fer(II) > activation par le peroxyde d'hydrogène > activation alcaline (Zhao et al., 2013). L'oxydation des composés organiques en présence d'un excès de persulfate activé obéit en principe à une cinétique du pseudo-premier ordre (Huang et al., 2005, 2002, Liang et al., 2007, 2003). Cependant, des exceptions ont été observées qui entraînent un ralentissement de la réaction, ce qui suggère que d'autres processus sont impliqués (Siegrist et al., 2011).

L'activation du persulfate par *la chaleur* donne deux radicaux sulfates qui peuvent capter un électron pour former le sulfate selon les éq. 10 et 11. Ce processus est contrôlé par la température : plus celle-ci est élevée, plus la constante de vitesse de la réaction augmente. Les températures utilisées varient en général entre 30 et 90 °C (Bouzid et al., 2017; Huang et al., 2005, 2002a; Liang et al., 2003; Ranc et al., 2016).



L'efficacité du persulfate activé par la chaleur a été démontrée pour la dégradation des HAP dans les sols et dans les eaux souterraines (Bouzid et al., 2017; Liao et al., 2014; Zhao et al., 2013). L'augmentation de la température permet en plus d'augmenter la disponibilité des hydrocarbures.

La constante de vitesse de la réaction obéit à la loi d'Arrhenius (éq. 12). La constante de vitesse est une fonction de l'énergie d'activation, E_a , d'un facteur pré-exponentiel A qui représente la fréquence de collision entre les réactifs, de la constante des gaz parfaits R, et de la température absolue T.

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (12)$$

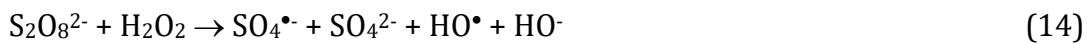
Cependant, la mise en oeuvre de l'activation thermique reste très coûteuse à l'échelle du terrain, et nécessite la mise en place d'un gros équipement sur place (Zhao et al., 2013). La production de sulfate dans le sol peut aussi avoir un effet néfaste sur l'environnement.

Le persulfate est aussi activé par le fer(II) qui cède un électron pour former les radicaux sulfates selon la réaction :

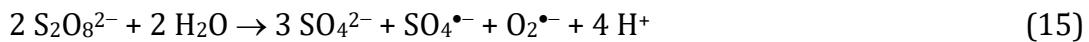


Comme pour le réactif de Fenton, des conditions acides sont nécessaires pour éviter la précipitation du fer dissous sous la forme d'hydroxydes (Watts, 2011; Zhao *et al.*, 2013). L'emploi d'un complexant permet de réaliser un traitement à pH neutre et alcalin. Cette technique est souvent employée à cause de son coût réduit.

Moins utilisée, l'activation du persulfate par *l'eau oxygénée* permet également la production de radicaux sulfates et hydroxyles sans nécessité d'ajouter un métal de transition (Block *et al.*, 2004; Crimi et Taylor, 2007). Ce mode d'activation présente néanmoins quelques risques de sécurité à cause de la manipulation délicate du peroxyde d'hydrogène. L'équation de la réaction est la suivante :



Enfin, le persulfate peut être activé *en milieu alcalin*, à pH > 11, par l'ajout d'une base forte telle que l'hydroxyde de sodium. L'alcalinisation importante du milieu permet la génération de radicaux sulfates et hydroxyles (Zhao *et al.*, 2013). Les réactions mises en place pour ce mode d'activation sont (Bennedsen *et al.*, 2012) :



Le persulfate est un oxydant lent, ayant une persistance dans les sols de plusieurs semaines à plusieurs mois (ADEME, 2014a; Simonnot et Croze, 2012). Ceci montre son intérêt pour oxyder les contaminants organiques, comme les HAP, dont la cinétique de désorption dans le sol est lente. Les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et HO^\bullet produits lors de l'activation du persulfate sont plus réactifs, et ont des demi-vies courtes, de moins d'une minute (Johnson *et al.*, 2008).

L'oxydation chimique par le persulfate est applicable à une large gamme de contaminants, comme les molécules chlorées aromatiques, les BTEX, les HAP, les phénols et le méthyle tert-butyle éther (MTBE). Cependant, le traitement à base de persulfate de sols contaminés provoque des diminutions temporaires, mais importantes, du pH (éq. 15). Cela peut induire la dissolution de quelques métaux à des concentrations nocives pour les microorganismes et les végétaux, et rendre alors difficile une réutilisation du terrain (Laurent *et al.*, 2012; Ranc, 2016).

Ozone

O_3 est un oxydant gazeux extrêmement réactif de pouvoir oxydant élevé. Sa demi-vie est de 2 jours au maximum (ADEME, 2014b). Pour cette raison, il ne peut être ni transporté, ni stocké, et doit être produit sur place, ce qui présente une contrainte de sécurité importante en plus de son fort pouvoir corrosif (Touzé *et al.*, 2005). Les mécanismes d'oxydation radicalaire sont assez complexes et suivent généralement une cinétique d'ordre 2 (Siegrist *et al.*, 2011). L'oxydation avec l'ozone en milieux aqueux conduit à la formation de radicaux hydroxyles selon la réaction :

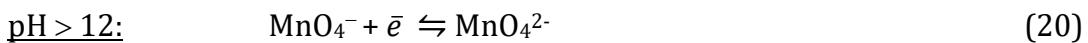
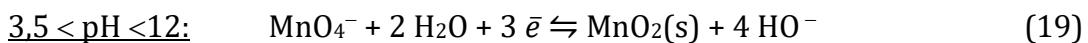
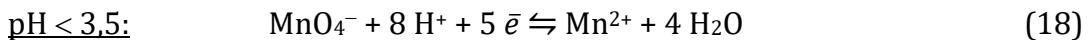


L'ozone est applicable pour l'oxydation des éthènes, BTEX, phénols, phtalates, MTBE et les fractions légères de HAP. En revanche, il est moins efficace pour l'oxydation des alcanes, des PCB, du chloroforme et des fractions lourdes des HAP (ADEME, 2014b).

Son utilisation directe en zone insaturée est très sensible aux contrastes de perméabilité du fait de la faible viscosité des gaz.

Permanganate

Le permanganate est généralement utilisé sous forme de sel sodique, voire potassique. En fonction du pH, le permanganate réagit selon différentes demi-équations électrochimiques :



La *cinétique de dégradation* des composés organiques par le permanganate obéit en principe à une cinétique du deuxième ordre (Siegrist *et al.*, 2011). Le mécanisme implique uniquement des transferts électroniques. Le nombre d'électrons transférés dépend du pH du milieu. De manière générale, il augmente lorsque le pH du milieu diminue, comme montré par les équations 18 à 20. La réaction 19 est généralement observée en milieu naturel.

Le temps de demi-vie du permanganate va de quelques jours à plusieurs semaines. Il est considéré l'un des oxydants les plus stables et rémanents dans le sol, et présente peu de risques à l'usage (ADEME, 2014b; Lemaire *et al.*, 2013a; Siegrist *et al.*, 2011).

Cependant, la formation du dioxyde de manganèse réduit la porosité des sols (US EPA, 2004).

Le permanganate est efficace pour l'oxydation des chloroéthènes, toluène, éthylbenzène xylène, phénols et HAP. Son efficacité est moindre pour le benzène, les PCB et les pesticides aromatiques (ADEME, 2014b; Simonnot et Croze, 2012).

La Figure 16 présente des algorithmes pour la mise en place d'un traitement par ISCO, et l'oxydant à sélectionner en fonction du volume de la contamination et de la durée du traitement.

Les coûts des différents oxydants détaillés dans cette partie dépendent du niveau de contamination, du volume à traiter et de la durée du traitement (ADEME, 2014b; Touzé *et al.*, 2005).

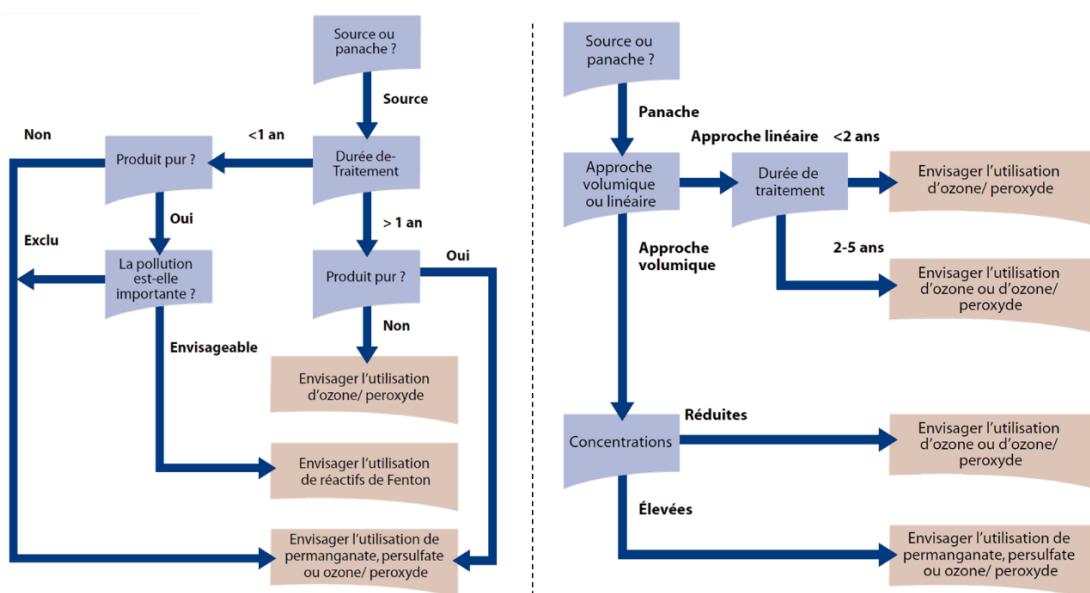


Figure 16 : Algorithmes de décision pour une évaluation rapide et indicative de la faisabilité de mise en œuvre de l'ISCO pour une zone source et une zone panache (ADEME, 2014b).

La combinaison de l'oxydation chimique avec d'autres techniques de remédiation, comme la dégradation biologique, a montré des résultats très prometteurs sur l'élimination des HAP en comparaison de chaque technique seule. Un intérêt évident pour cet exemple tient à une consommation, et donc un coût plus faible en réactifs chimiques. Kulik (2006) a étudié l'effet d'une pré-oxydation par le réactif de Fenton ou par ozonation sur l'élimination des HAP d'un sol contaminé par la créosote. Le problème rencontré était la récalcitrance des HAP séquestrés dans le sol. Il a rapporté qu'un traitement combiné d'oxydation chimique et de bioremédiation était plus efficace pour la dégradation des HAP par les deux oxydants. Le taux d'élimination des HAP à la fin des traitements d'oxydation chimique était respectivement de 43 et 35% pour l'ozone et le réactif de Fenton. En revanche, la combinaison avec la bioremédiation a amélioré ces taux respectivement de 25 et 10% pour l'ozone et le

réactif de Fenton. La différence entre les deux oxydants a été attribuée à la nature du sol. Des résultats semblables ont été obtenus par Palmroth (2006), qui a rapporté qu'un traitement combiné Fenton-biodégradation permet d'améliorer le taux d'élimination des HAP d'un facteur trois comparé à la biodégradation seule.

2.3.1 Problématiques liées à la mise en œuvre

Contact oxydant-polluant

La principale difficulté de l'ISCO est la mise en contact prolongé entre contaminant et oxydant. Cela tient à l'hétérogénéité de la matrice, à l'anisotropie du milieu en termes de perméabilité et de contamination de la zone polluée, et à la faible dispersion horizontale des réactifs lorsque les effets gravitaires sur les fluides de remédiation sont importants. Ces contraintes entravent le contact entre l'oxydant et le contaminant et ne permettent pas de garantir l'atteinte des objectifs de remédiation (Su *et al.*, 2015; Watts, 2011; Zhong *et al.*, 2011).

En effet, la contamination, souvent hydrophobe, peut se trouver sous forme piégée dans la matrice du sol, tandis que les réactions d'oxydation ont généralement lieu en phase aqueuse. La réaction est donc limitée par la cinétique de remobilisation des contaminants. Ces cinétiques de remobilisation, généralement lentes, nécessitent un contact prolongé entre la solution oxydante et le contaminant. Or, lors de l'injection des fluides d'oxydation classiques (solution et gaz), leur propagation est le résultat de leur viscosité mais aussi de la gravité, de la perméabilité et des forces capillaires qui caractérisent la matrice poreuse. La capillarité est la force principale qui permet de retenir l'eau dans les sols. La montée capillaire de l'eau dans les sols est une mesure directe des forces capillaires. Elle dépend de la perméabilité du sol et des tailles de pores (Li *et al.*, 2018).

Li (2018) a étudié les montées capillaires de l'eau dans des sols ayant des rayons de pores variés. Il rapporte que la montée capillaire maximale d'un liquide dans un sol est complexe. Elle est déterminée principalement par les caractéristiques de distribution des pores du sol. Pour un capillaire, lorsque l'eau atteint une hauteur maximale, les forces gravitaires sont compensées par les forces de surface le long de l'interface eau-solide. L'équation correspondante est établie par la loi de Jurin :

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{\rho gr} \quad (21)$$

avec h est la montée capillaire maximale (cm), γ est la tension interfaciale de l'eau (mN.m^{-1}), θ est l'angle de contact entre l'eau et le solide, ρ est la densité de l'eau, g est l'accélération du pesanteur (cm.m^2), et r est le rayon du capillaire (mm).

L'auteur rapporte que pour les sols, l'interconnexion entre les pores permet la montée capillaire de l'eau. Il a par la suite évalué la surface capillaire totale gaz/liquide :

$$A = \emptyset_A \pi \left(\int_0^\infty r f(r) dr \right)^2 \quad (22)$$

avec \emptyset_A le nombre des interfaces gaz/liquide dans la surface A, et $f(r)$ est la fonction de distribution des tailles de pore dans le milieu poreux.

La migration de l'eau dans les sols ne peut pas être associée à sa migration dans un capillaire, puisque dans les sols la plupart des interfaces gaz/liquide sont connectées. Pour simplifier le modèle, il suppose que le parcours total du liquide est égal au produit de h et d'un facteur de retard β . Ce facteur de retard est compris entre 21 et 24 pour des sables fins de rayon de pore, $r_p < 3,7 \cdot 10^{-7}$ m et entre 24 et 26 pour des sables plus grossiers ayant des $r_p > 3,7 \cdot 10^{-7}$ m. L'équation 21 devient alors :

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{\rho g \beta \int_0^\infty r f(r) dr} \quad (23)$$

Pour $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$, $g = 980 \text{ cm.m}^{-2}$, $\gamma = 72 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\theta = 0^\circ$ (sol très mouillable à l'eau), l'équation 23 devient :

$$h = \frac{0,15}{\beta \int_0^\infty r f(r) dr} \quad (24)$$

L'auteur explique que $\int_0^\infty r f(r) dr$ peut être assimilé au rayon moyen des pores du sol r_0 . L'équation 24 peut être simplifiée selon :

$$h = \frac{0,15}{\beta r_0} \quad (25)$$

Les valeurs de montées capillaires réalisées sur des sols de tailles variées ont été comparés à celles obtenus par la formule 25. Les résultats montrent une concordance des résultats notamment pour les sables fins avec des d_{10} , compris entre 0,001 et 0,05 cm. Le d_{10} correspond au diamètre pour lequel les particules les plus fines représentent 10% de la masse du sol. Une erreur maximale de 10% entre les résultats expérimentaux et le modèle a été obtenue pour les sables les plus grossiers ayant des d_{10} supérieurs à 0,08 cm.

La Figure 17 présente des gammes de montées capillaires pour des matériaux de différentes perméabilités (Bell *et al.*, 1986).

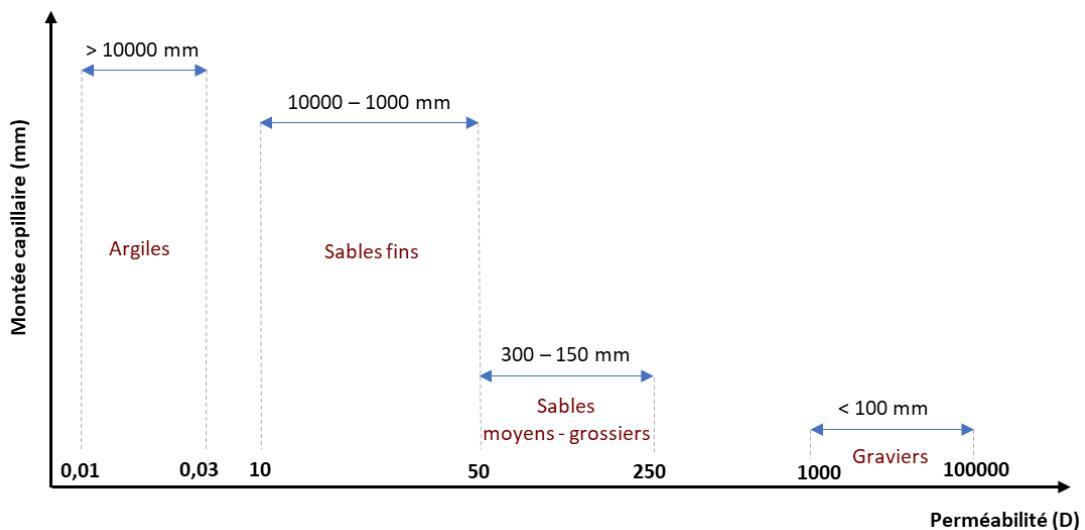


Figure 17 : Valeurs de montées capillaires observées pour des matériaux de perméabilités différentes (Bell *et al.*, 1986).

Pour les argiles et sables fins ayant des perméabilités allant de 0,01 à 50 Darcy (D), les montées capillaires étaient de 30 à 60 fois plus importantes que pour les sables moyens et les graviers. Les sables et les graviers ayant des perméabilités supérieures à 50 D, ont montré des effets capillaires faibles ; dans ces matériaux, les forces gravitaires l'emportent. Une observation similaire a été obtenue à notre laboratoire sur des milieux modèles constitués de billes de silice. On a montré qu'il existe une gamme de perméabilités allant de 30 à 40 D au-dessus de laquelle les forces capillaires deviennent faibles et les forces gravitaires l'emportent. Dans ces milieux de plus grande perméabilité, des *chemins préférentiels* importants ainsi que des rayons d'influences latéraux très réduits sont observés ce qui induit un mauvais contact entre oxydant et contaminant (Bouzid *et al.*, 2018a; Zhao *et al.*, 2016; Zhong *et al.*, 2010). Pour cette raison, dans cette thèse, nous avons surtout considéré des milieux de perméabilité supérieurs à 40 D. Dans ces conditions, les solutions oxydantes ne sont pas retenues par capillarité et donc leur dispersion autour du puits d'injection est plus difficile à contrôler (chapitres 3, 4 et 5).

Pour garantir un traitement efficace du site pollué, il est donc essentiel de bien le caractériser. Par ailleurs, différents tests de traitabilité réalisés au laboratoire en réacteurs fermés, en colonne et en cellule 2D, doivent être menés avant de passer à la mise en œuvre à l'échelle du terrain, pour assurer l'atteinte des objectifs de remédiation à moindre coûts.

Historiquement, les fluides de traitement ont été introduits dans les sous-sols par le biais de puits d'injection. Ces dernières années, différentes stratégies alternatives ont été développées :

- L'injection par fracturation consiste à injecter sous pression dans les sols soit un mélange d'eau et d'agents de soutènement pour la fracturation hydraulique, soit de l'air pour la fracturation pneumatique (Siegrist *et al.*, 2011). Le but étant de fracturer le sol pour favoriser le transport des agents oxydants au sein de la pollution. La fracturation permet donc d'augmenter le rayon d'influence. Cependant, cette technique ne permet pas d'atteindre une dispersion isotrope des réactifs, même si elle améliore significativement les ROI. En outre, elle peut être coûteuse et dangereuse à cause des pressions élevées. La caractérisation géologique du site est essentielle pour pouvoir prédire, localiser et contrôler les fractures et empêcher leur formation sous des bâtiments (Siegrist *et al.*, 2011).

- Malaxage ou *soil mixing* qui consiste à mélanger le sol contaminé avec la solution oxydante. Le malaxage est réalisé avec une tarière qui peut être munie d'injecteurs latéraux (springjet). Ces outils ont des diamètres inférieurs ou égal au mètre. Ces techniques bien qu'efficaces, restent coûteuses (Colombano *et al.*, 2010).

- L'injection de nouveaux *fluides visqueux*, moins sensibles à la gravité, tels que les mousses de surfactant ou les solutions de polymères. Ils permettent une circulation plus homogène dans le milieu à traiter. Les mousses de surfactant et leur efficacité seront discutées dans la partie 2.4.

Doses d'oxydant

Pour un traitement d'oxydation, le choix des doses nécessaires à appliquer est un paramètre indispensable compte tenu des coûts des réactifs et des risques à leur utilisation. L'évaluation de la *dose optimale d'oxydant* qui permet une dégradation maximale des contaminants à quantité minimale doit être estimée sur la base d'équations chimiques et d'essais de traibilité sur la matrice. Ceci pour des raisons de coûts et d'atteinte d'objectifs. Pour cela, un bilan de consommation de l'oxydant doit être réalisé. En effet, une minéralisation spécifique et sélective des contaminants présents dans les sols s'avère difficile à contrôler, car la plupart des agents oxydants utilisés dans le traitement des sols sont peu sélectifs du fait de leur grande réactivité. Ils dégradent à la fois la contamination ciblée, mais aussi d'autres substances oxydables présentes dans le sol. Plusieurs facteurs doivent être considérés pour le choix des doses d'oxydants, des facteurs liés à la matrice et d'autres liés au contaminant.

La matrice solide, influence beaucoup la dose d'oxydant requise et l'efficacité du traitement. La texture et la minéralogie du sol influencent la disponibilité des contaminants, en particulier des HAP, qui sont plus concentrés et mieux séquestrés dans les fines et la NOM (Amellal *et al.*, 2001). La consommation parasite et compétitive d'oxydant par les réducteurs du sol tel que la NOM et les espèces minérales réduites, est appelée « *demande naturelle en oxydant* ». La NOM représente en général 1 à 10 % de la masse des sols (Paria, 2008). En surface, elle est constituée majoritairement par des substances humiques. En profondeur, elle est plutôt

d'origine géologique ou anthropique. Injecter des quantités d'oxydant suffisantes pour dégrader la matière organique et les hydrocarbures qui y sont fixés, n'est pas nécessairement une approche pertinente. En effet, la nécessité de grandes quantités d'oxydants génère des coûts importants. De plus, l'oxydation de la matière organique et la quantité d'oxydant introduite peuvent induire une altération importante du sol qui nuit à son devenir (Ke *et al.*, 2018).

Lorsque la composition chimique de la contamination et de la matière organique extractible du sol (MOE) sont connues, la *demande stœchiométrique en oxydant (DSO)* est généralement utilisée pour estimer les doses d'oxydants (Lemaire *et al.*, 2013b; Ranc *et al.*, 2016). La DSO est définie comme la quantité d'oxydant théoriquement nécessaire pour minéraliser une quantité molaire de composés organiques. Elle est calculée à partir des *rapports molaires stœchiométriques (RMS)* entre un oxydant et chaque composé organique. Le RMS est le nombre de moles d'oxydant théoriquement nécessaires pour minéraliser une mole de composé organique. La DSO est calculée pour les composés organiques et pour la matière organique extractible du sol :

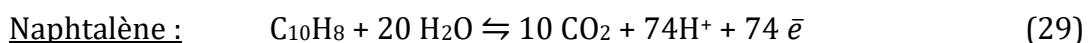
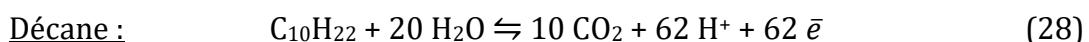
$$DSO = \sum_{i=1}^n DSO_i = m \times 10^{-6} \times \sum_{i=1}^n \frac{RMS_i \times C_i}{M_i} \quad (26)$$

où DSO_i est la demande stœchiométrique en oxydant du contaminant (mol), m est la masse de sol à traiter (g) ; C_i est la concentration massique du contaminant i dans le sol à traiter ($\text{mg}.\text{kg}^{-1}$) et M_i la masse molaire du contaminant i ($\text{g}.\text{mol}^{-1}$).

$$DSO_{MOE} = RMS_{MOE} \times n_{\text{CcHhOo}} \quad (27)$$

où RMS_{MOE} est le rapport molaire stœchiométrique oxydant/ $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o$ qui représente la formule brute équivalente de la MOE ($\text{mol}.\text{mol}^{-1}$) et c , h et o sont le nombre d'atomes de carbone, hydrogène et oxygène, respectivement, dans le composé de formule $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o$.

Prenons l'exemple de la minéralisation d'un hydrocarbure aliphatique, le décane, et d'un hydrocarbure aromatique, le naphtalène. Les demi-équations rédox sont :



Pour un oxydant donné, le décane nécessite donc 1,3 fois plus d'oxydant que le naphtalène pour être minéralisé. De plus, le décane, comme les alcanes en général, possède un potentiel rédox standard particulièrement élevé ($E^\circ = 3,24 \text{ V/ESH}$) (Fu *et al.*, 2005). Par ailleurs, le naphtalène, comme la plupart des HAP, ont des potentiels rédox standards moins élevés ($E^\circ = 2,18 \text{ V/ESH}$). Ces composés organiques

nécessitent donc l'utilisation d'oxydants très forts, et montrent les limites techniques de l'oxydation.

Cependant, la composition du contaminant est souvent complexe et n'est pas toujours connue. C'est le cas des goudrons qui sont constitués de mille à dix mille composés différents (Birak et Miller, 2009; Brown *et al.*, 2006). Dans ce cas, un composé modèle représentatif de l'ensemble des hydrocarbures doit être choisi pour le calcul de la DSO. Pour les goudrons, les HAP à 2-3 cycles sont généralement les composés majoritaires (Hauswirth *et al.*, 2012). Le benzène a aussi été sélectionné comme molécule modèle représentative dans le cas d'un mélange de composés d'essence pour son oxydation avec le persulfate (Sra *et al.*, 2013).

En raison de la complexité de ces systèmes, le passage par les équations chimiques n'offre qu'une estimation de départ de la dose minimale à considérer. La dose optimale sera ensuite obtenue à travers les essais expérimentaux de traitabilité, en tenant compte de la variabilité intrinsèque des matériaux.

Production de métabolites toxiques

L'oxydation des hydrocarbures passe par la formation de métabolites, plus au moins stables et plus ou moins toxiques (Lundstedt *et al.*, 2007 et 2006). Les métabolites formés sont de plus en plus solubles, donc moins mobiles, parce qu'au cours de l'oxydation, le taux de fonctions oxygénées augmente et que les molécules se fragmentent. Ces métabolites sont plus au moins stables du fait de leur réactivité dans les conditions données et du rapport oxydant/contaminant.

La dégradation des HAP dans les sols est généralement partielle à cause de leur faible disponibilité et de leurs potentiels d'oxydation élevés. La présence de métabolites est d'autant plus importante que les oxydants utilisés sont rémanents (Gryzenia *et al.*, 2009). Ceci aboutit à la formation et l'accumulation de différents types de métabolites aromatiques tels que des quinones, des cétones, des aldéhydes et des phénols (Biache *et al.*, 2011; Bouzid *et al.*, 2017; Kishikawa *et al.*, 2004). Certains de ces métabolites oxygénés sont plus toxiques et moins biodégradables que leur HAP parents. Par exemple, la dégradation incomplète du phénanthrène conduit à la formation de la phénanthrène quinone, identifiée comme plus毒ique que le phénanthrène (Bouzid *et al.*, 2017; Kishikawa *et al.*, 2004; Liao *et al.*, 2014). Notamment, ces quinones peuvent inhiber la croissance bactérienne (Biache *et al.*, 2017; Liao *et al.*, 2014), et sont susceptibles de provoquer des cardiopathies ischémiques, de perturber le système endocrinien et d'être cytotoxiques (McConkey *et al.*, 1997). L'oxydation incomplète des solvants chlorés peut également former des métabolites plus toxiques, tels que le chlorure de vinyle pour le perchloroéthylène et le trichloroéthylène (Huang *et al.*, 2005).

L'évaluation de la persistance et des effets toxicologiques, des métabolites de dégradation est une étape essentielle lors de la mise en place d'un traitement par

ISCO. Il convient, le cas échéant, de minimiser la formation de ces métabolites ou de favoriser les conditions de leur dégradation.

2.3.2 Amélioration de la disponibilité des contaminants

Bien que l'oxydation chimique soit efficace pour dégrader une large gamme de contaminants organiques, elle reste limitée par leur disponibilité dans la phase aqueuse. En effet, les pollutions aux hydrocarbures présentes dans les sols sont généralement hydrophobes, âgées et fortement piégées dans la matrice solide. Ce manque de disponibilité constitue une barrière à un traitement efficace par ISCO. Il est donc nécessaire de combiner l'ISCO avec d'autres technologies de traitements, afin d'augmenter la disponibilité des contaminants et améliorer l'efficacité globale du procédé.

2.3.2.1 T-ISCO

Un *préchauffage modéré* des sols combiné à l'oxydation chimique *in situ* (T-ISCO), permet d'améliorer la disponibilité des contaminations organiques fortement adsorbés.

L'augmentation de la température du sol contaminé par injection de vapeur ou d'air chaud ou par chauffage à l'aide de résistances électriques entraîne la désorption des contaminants organiques (Biache *et al.*, 2015; Ranc *et al.*, 2017; Usman *et al.*, 2015). Plus la température est élevée, plus la désorption des contaminants est importante (Venny *et al.*, 2012). Cependant, des températures inférieures à 100 °C sont préférables, puisque le chauffage à haute température est coûteux et peut altérer la biodiversité des sols (Biache *et al.*, 2008; Bonnard *et al.*, 2010; Cébron *et al.*, 2011; Colombano *et al.*, 2010).

Usman (2015) a conduit des essais d'oxydation par le réactif de Fenton modifié sur deux sols de cokerie contaminés par des HAP, avec ou sans un pré-traitement par augmentation de la température. Dans les échantillons sans pré-traitement, les HAP n'ont presque pas été dégradés à cause de leur trop faible disponibilité. En revanche, pour les échantillons préchauffés, la dégradation des HAP a été considérablement élevée, passant à 19 et 47% pour des températures de 60 et 150 °C.

Ranc (2017) a comparé l'efficacité d'un traitement thermique avant ou pendant l'oxydation chimique par le persulfate et le permanganate pour des sols contaminés par des HAP. Les résultats montrent que l'augmentation de la température améliore l'efficacité du traitement chimique. Sans traitement thermique, l'efficacité d'oxydation a été très faible à cause de la faible disponibilité des HAP âgés dans les sols. Le chauffage du sol à 90 °C avant oxydation a augmenté l'efficacité de leur oxydation, surtout dans le cas du permanganate. En revanche, le chauffage pendant l'oxydation

à 60 °C a été plus efficace avec le persulfate. Les deux traitements thermiques ont néanmoins amélioré les cinétiques de dégradation avec les deux oxydants.

Quoique récente, cette approche n'a pas encore convaincu l'ensemble des traiteurs de sols à cause des surcoûts liés au chauffage.

2.3.2.2 S-ISCO

La Figure 18 présente une approche qui consiste à utiliser des agents mobilisants, que sont les surfactants, pour augmenter la désorption et la solubilité de contaminants organiques. Ces derniers peuvent être dégradés d'autant plus efficacement que leur vitesse de transfert vers la phase aqueuse et que leur fraction disponible sont alors élevées (Dahal et al., 2016a; Dugan et al., 2010; Lamichhane et al., 2017; Paria, 2008). Cette technique qui combine solubilisation améliorée par ajout de surfactant et oxydation chimique *in situ* est appelée S-ISCO.

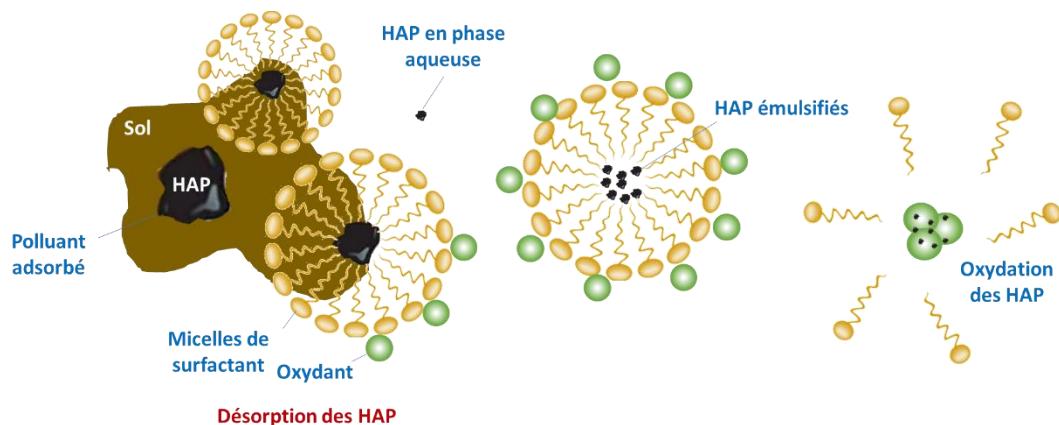


Figure 18 : Désorption et solubilisation de HAP par du surfactant et leur dégradation en solution aqueuse par oxydation.

Un surfactant est un composé organique amphiphile, composé à minima d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe souvent constituée d'une chaîne carbonée. Les surfactants sont classés selon la charge de leur partie hydrophile (Figure 19). On parle alors de surfactants *anioniques*, ou *cationiques*, selon qu'ils sont négativement ou positivement chargés. On parle de surfactants *non ioniques* lorsqu'ils ne possèdent pas de charges et de surfactants *zwitterioniques* lorsque leur charge nette est nulle, mais qu'ils présentent localement des charges électriques.

De manière générale, les surfactants non ioniques et zwitterioniques sont préférés à cause de leur plus faible toxicité, de l'apparition de micelles à plus faible concentration et de leur meilleure biodégradabilité. Les surfactants cationiques sont

les plus toxiques pour l'activité microbienne du sol et s'y fixent généralement en grande quantité (Alcántara *et al.*, 2008).

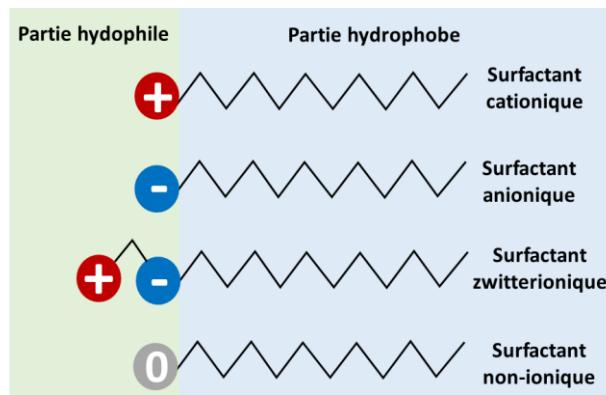


Figure 19 : Représentation simplifiée des différents types de surfactants.

A faible concentration, les molécules de surfactants sont présentes sous forme de monomères. Du fait de sa propriété amphiphile, le surfactant s'*adsorbe* à l'interface de deux phases non miscibles (eau/air, eau/solide, eau/huile). Comme l'indique la Figure 20, la partie hydrophile s'oriente vers l'eau et la chaîne carbonée hydrophobe s'oriente vers la phase moins polaire (Paria et Khilar, 2004).

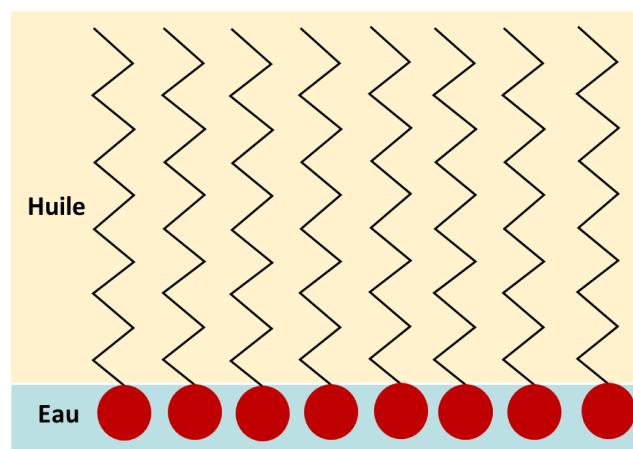


Figure 20 : Représentation schématique d'un surfactant absorbé à une interface eau/huile.

La densité des molécules de surfactant adsorbées à l'interface augmente avec leur concentration en solution, jusqu'à saturation. L'augmentation de la température affecte faiblement l'adsorption du surfactant sur une interface (Rosen et Kunjappu, 2002).

Le surfactant qui s'adsorbe aux interfaces perturbe les forces cohésives entre les molécules des fluides qui y sont présentes. Ceci provoque la baisse graduelle de la

tension interfaciale γ (éq. 30) définie comme l'énergie (mN.m^{-1}) nécessaire pour créer une unité de surface, dS , à l'interface de deux phases non-miscibles.

L'augmentation de la concentration en surfactant jusqu'à la CMC induit l'abaissement de la valeur de γ , comme le montre la Figure 21 (Boving et Brusseau, 2000). Cela perturbe les forces cohésives aux interfaces et rend la phase moins polaire plus disponible aux solutions oxydantes.

$$\delta W = \gamma dS \quad (30)$$

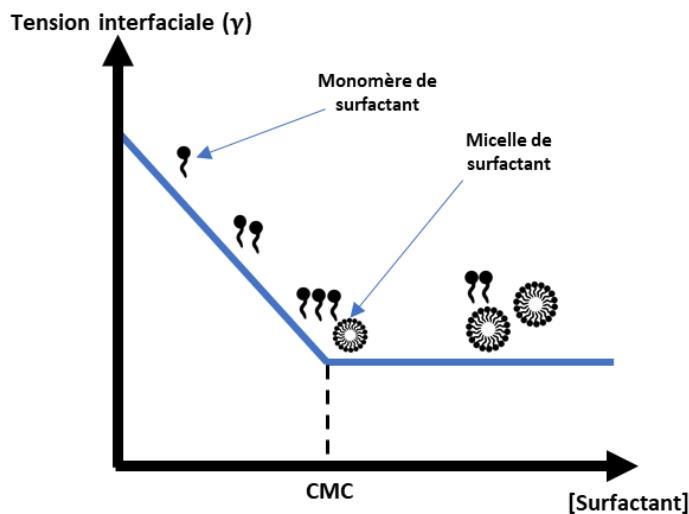


Figure 21 : Évolution schématique de la tension interfaciale en fonction de la concentration de surfactant (adapté de Rosen et Kunjappu, 2002).

Au-delà de la CMC, les valeurs de tensions interfaciales se stabilisent du fait que la concentration en monomère n'évolue plus, tandis que d'autres propriétés, comme la solubilité de molécules hôtes, augmentent considérablement.

Ces tensions interfaciales entre les phases influencent la répartition des fluides dans le milieu poreux par l'apparition d'un *angle de contact*, θ . L'angle de contact est formé par deux fluides au point de contact des 3 phases comme le montre la Figure 22. L'angle de contact est une mesure importante directement reliée à la *mouillabilité* d'une surface. Il est relié aux tensions interfaciales par la relation de Young (Zhou *et al.*, 2016):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{nw,s}} - \gamma_{\text{w,s}}}{\gamma_{\text{nw,w}}} \quad (31)$$

où les indices w, nw et s représentent respectivement les phases liquides mouillante et non mouillante, et la phase solide (Figure 22).

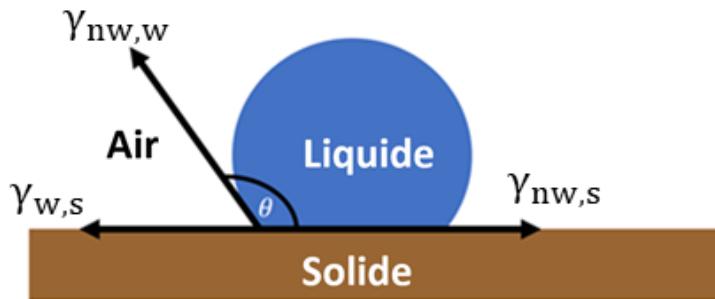


Figure 22 : Angle de contact et tensions interfaciales entre une surface solide et deux fluides non-miscibles.

L'angle de contact est obtenu expérimentalement par le dépôt d'une goutte d'un premier fluide déposée sur la surface immergée dans un second fluide (Maire, 2018). On utilise le concept de mouillabilité pour décrire les valeurs d'angles de contact.

On définit la *mouillabilité* comme la tendance d'un fluide à s'étaler sur une surface solide en présence d'un autre fluide non-miscible. Cette notion est intéressante pour son influence sur la répartition des fluides non-miscibles dans les pores. Lorsqu'un surfactant est adsorbé sur le sol, la mouillabilité de sa surface change (Li *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2016). Comme l'indique la Figure 23, si θ est inférieur à 90° , alors le fluide déposé, s'étale largement et il est dit *mouillant* ; sinon il est dit *non mouillant* (Anderson, 1987; Wang *et al.*, 2012, 2011; Zhou *et al.*, 2016).

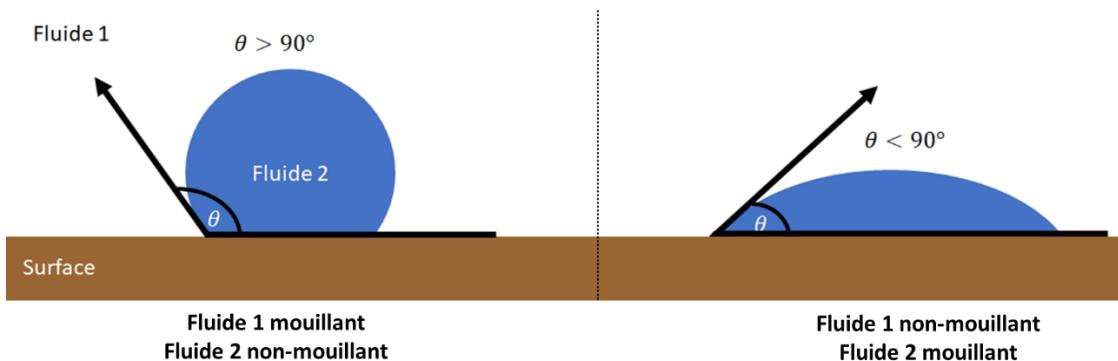


Figure 23 : Angles de contact et mouillabilité d'une surface.

Comme décrit précédemment, l'ajout du surfactant induit la diminution de l'ensemble des tensions interfaciales présentes.

Par ailleurs, lorsque deux fluides non-miscibles sont en contact, il existe une différence de pression à l'interface, appelée *pression capillaire* P_c (Pa). Elle est dirigée du fluide non mouillant vers le fluide mouillant. A l'équilibre statique, elle est donnée par la loi de Laplace :

$$P_c = P_{nw} - P_w = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \cos \theta \quad (32)$$

où R_1 et R_2 (m) sont les rayons de courbures principaux qui caractérisent l'interface. Par convention, ces rayons sont positifs lorsque le centre de courbure est du côté du fluide non mouillant, comme le montre la Figure 24. En moyennant le rayon de courbure, on obtient l'équation de Young-Laplace :

$$P_c = \frac{2\gamma}{R} \cos \theta \quad (33)$$

où R représente le rayon de courbure moyen à l'interface.

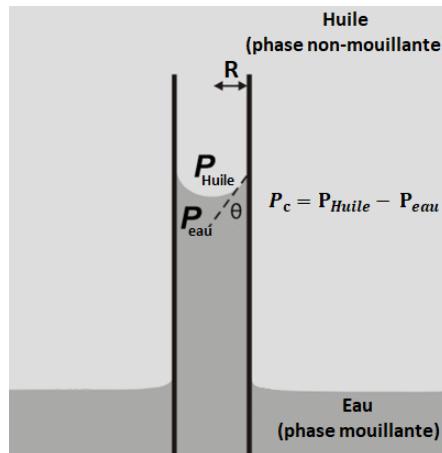


Figure 24 : Pression capillaire dans un système huile/eau

En milieu poreux, la pression capillaire est directement liée à la saturation des fluides mouillant et non mouillant. Une diminution de la saturation de la phase mouillante (S_w) entraîne l'augmentation de la pression capillaire (phénomène de *drainage*) jusqu'à la saturation irréductible de la phase mouillante ($S_{i,w}$), qui correspond à la quantité de phase mouillante, très fortement liée au sol. Le phénomène inverse est appelé *imbibition*. La relation établie expérimentalement entre saturation et pression capillaire permet de réaliser les courbes d'imbibition-drainage dont un schéma est présenté à la Figure 25.

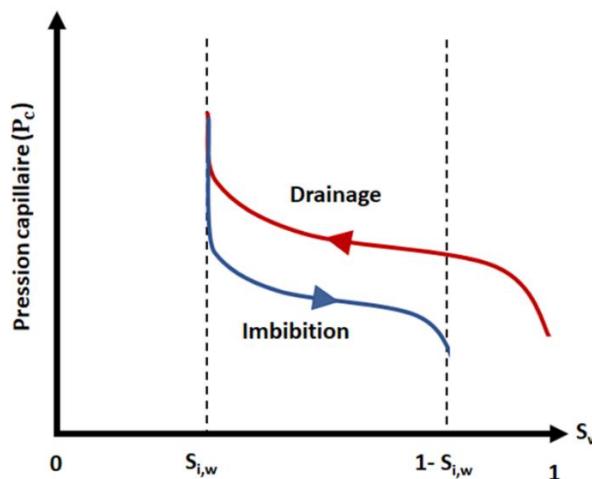


Figure 25 : Aspect typique d'une courbe d'imbibition-drainage dans un sol.

Le piégeage de *phase liquide non aqueuse (NAPL)* en milieu saturé survient du fait des phénomènes d'instabilité capillaire (*snap-off*) et de contournement (*by-passing*), selon Chatzis (1983). Une pression capillaire minimale appelée pression capillaire d'entrée, $P_{c,e}$, est nécessaire pour déplacer les gouttelettes de NAPL piégées dans les pores. Elle se calcule à partir de la loi de Laplace-Young, en utilisant le rayon de la gorge du pore comme rayon de courbure pour l'interface, selon l'éq. 34. La présence de surfactant fait diminuer la valeur de $P_{c,e}$, traduisant une force moins importante à fournir aux fluides de remédiation pour pénétrer et balayer les zones contaminées.

$$P_{c,e} = \frac{2\gamma}{r_{gorge}} \cos \theta \quad (34)$$

Le piégeage dans les pores est très dépendant du rapport entre les effets capillaires et les effets visqueux, c'est pourquoi on quantifie leur rapport sous l'appellation du *nombre capillaire* :

$$N_{ca} = \frac{u \mu}{\gamma} \quad (35)$$

où μ ($\text{kg.m}^{-1}\text{s}^{-1}$) et u (m.s^{-1}) sont respectivement la viscosité dynamique et la vitesse de la phase mobile entrante et γ est la tension interfaciale entre fluide non-mouillant et mouillant (mN.m^{-1}). La présence de surfactant fait baisser les tensions interfaciales et par conséquent une augmentation du nombre capillaire sera observée, traduisant un meilleur balayage de la zone contaminée (Jeong, 2003; Jeong et Corapcioglu, 2005).

Les contaminants piégés dans les sols sont généralement libérés vers la phase aqueuse par les mécanismes de *désorption*, et *solvabilisation* pour des concentrations en surfactant respectivement inférieures et supérieures à la CMC comme le montre la Figure 26 (Cheng *et al.*, 2017; Gryzenia *et al.*, 2009; Huang et Chang, 2000; Kilbane *et al.*, 1997; Yap *et al.*, 2011). Leur solubilisation est affectée par de nombreux paramètres, comme le vieillissement, la force ionique, le pH, le débit, et la présence d'agents lixiviants. Néanmoins, l'augmentation de la solubilité des contaminants hydrophobes par les surfactants dans l'eau à partir de la CMC permet d'améliorer considérablement l'efficacité d'un traitement par ISCO (Trellu *et al.*, 2016).

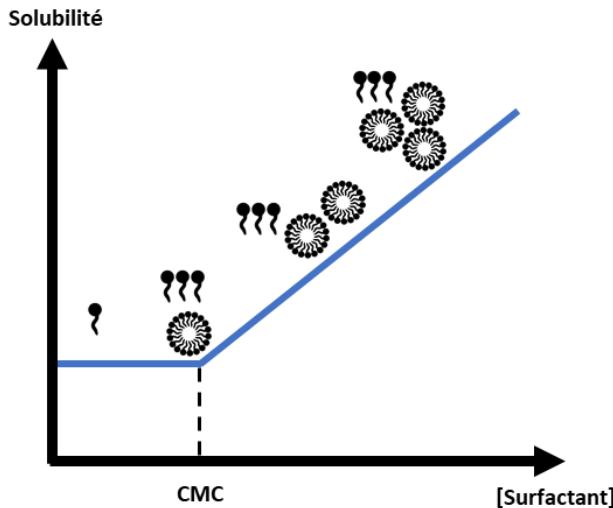


Figure 26 : Évolution schématique de la solubilité d'un composé hydrophobe en fonction de la concentration en surfactant (adapté de Rosen et Kunjappu, 2002).

A l'équilibre, la *solubilité apparente* $S_{i,app,eq}$ d'un composé peu soluble en fonction de la concentration en surfactant, C_s , est donnée par (Edwards *et al.*, 1991) :

$$S_{i,app,eq} = S_{i,w,eq} + MSR (C_s - CMC) \quad (36)$$

où MSR, appelé *rapport de solubilisation molaire* ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$), est une valeur spécifique du système, souvent constante sur un large domaine de concentrations en surfactant (Rosen et Kunjappu, 2002). $S_{i,w,eq}$ étant la solubilité du même composé dans l'eau.

Cette valeur est définie comme le nombre de moles d'hôtes solubilisées par mole de monomère de surfactant sous forme micellaire. Le MSR d'un surfactant donné augmente avec le volume de la micelle et la longueur de la chaîne carbonée. La vitesse de solubilisation du composé organique augmente avec son caractère hydrophile et avec la concentration du surfactant. Exprimé en terme de coefficient de partage, $K_{m,i}$, du contaminant i entre la phase micellaire et la solution, cela donne :

$$K_{m,i} = \frac{X_{i,m}}{X_{i,w}} \quad (37)$$

$$\text{avec } X_{i,m} = \frac{C_{i,m}}{C_{i,m} + C_{s,m}} = \frac{MSR}{1+MSR}$$

$$\text{et } X_{i,w} = \frac{S_{i,w,eq}}{\bar{C}_w} = S_{i,w} \bar{V}_w$$

où $X_{i,m}$ et $X_{i,w}$ sont respectivement la fraction molaire du contaminant i dans les micelles et dans l'eau. $C_{i,m}$ et $C_{s,m}$ sont respectivement la concentration du contaminant et du surfactant dans les micelles. \bar{C}_w et \bar{V}_w sont respectivement la concentration et le volume molaire moyens de l'eau ($55,5 \text{ mol.l}^{-1}$ et $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1}$ à 20°C).

La valeur de K_m dépend de la structure chimique du surfactant, du type de polluant solubilisé ainsi que de la température (Edwards et Luthy, 1994). Plusieurs auteurs ont étudié l'effet solubilisant des surfactants sur les molécules organiques comme les HAP (Kumar *et al.*, 2018; Lamichhane *et al.*, 2017; Li et Chen, 2014; Liang *et al.*, 2014; Long *et al.*, 2016; Mar Mar *et al.*, 2006; Masrat *et al.*, 2013; Smith *et al.*, 1996; Tiehm, 1994). Les publications s'accordent sur le fait que les surfactants non ioniques possèdent le MSR le plus élevé et que la solubilité des HAP diminue avec leur masse moléculaire. Le Tableau 5 présente quelques valeurs de MSR pour la solubilisation du phénanthrène par trois surfactants de natures différentes.

Tableau 5 : Valeurs de MSR pour le pyrène dans différentes solutions de surfactants (Masrat *et al.*, 2013).

Surfactant			MSR du phénanthrène
Nom	Nature	CMC (mmol.L ⁻¹)	
Sodium Dodéyl Sulfate (SDS)	Anionique	7,60	0,055
Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)	Cationique	0,77	0,032
polyoxyéthylène (10) cétyléther (Brij56)	Non ionique	0,036	0,106

Les micelles gonflent tandis qu'elles accueillent le solubilisat, jusqu'à devenir des *émulsions*, qui sont des dispersions fines, thermodynamiquement instables, d'une phase dans une autre.

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de l'ajout de surfactant sur l'efficacité d'oxydation des composés organiques par différents oxydants. Les publications s'accordent sur le fait que l'ajout de surfactant améliore considérablement l'oxydation, notamment avec l'ozone (Chiu *et al.*, 2007; Haapea et Tuhkanen, 2006), le réactif de Fenton et l'électro-Fenton (Alcántara *et al.*, 2008; Ammami *et al.*, 2015; Dominguez *et al.*, 2018; Hahladakis *et al.*, 2014; López-Vizcaíno *et al.*, 2012; Nadarajah *et al.*, 2002; Seo *et al.*, 2015; Trellu *et al.*, 2017), le permanganate (Tsai *et al.*, 2009b) et le persulfate (Jousse, 2016; Li *et al.*, 2019; Liao *et al.*, 2014b; Tsai *et al.*, 2009a; Wang *et al.*, 2017).

Tsai (2009) a étudié l'effet du surfactant à des concentrations proches de la CMC sur l'efficacité de dégradation du TCE dans les eaux souterraines, par oxydation chimique et biodégradation. Le surfactant a efficacement solubilisé le TCE et l'efficacité de la dégradation passe de 74-85% en absence de surfactant à 84-97% en sa présence. La même chose a été observée par Dominguez (2018) qui a étudié l'oxydation par Fenton de solutions de lavage par un surfactant non ionique de sols contaminées par des dérivés du lindane. Le surfactant a permis d'extraire la majorité des composés chlorés

initialement présents, ce qui a induit la dégradation de plus de 80% des contaminants. Li (2019) a étudié l'oxydation par le persulfate activé d'un sol contaminé par des HAP après lavage avec des surfactants non ioniques à des concentrations supérieures à la CMC. Les surfactants ont efficacement solubilisé les HAP présents dans le sol contaminé. La combinaison du Triton X-100 (TX-100) avec le persulfate a permis d'augmenter le taux de dégradation des HAP de 20% comparé à l'extraction ou à l'oxydation seule. En particulier, le TX-100 a amélioré la dégradation des HAP de 3 à 4 cycles et de 5 à 6 cycles respectivement de 8 et 11%.

Toutefois, la solubilisation de contaminants assistée par les surfactants est très gourmande en réactifs. Prenons l'exemple de l'extraction de HAP par des surfactants. Pour des micelles gonflées, des valeurs typiques de MSR $\leq 0,3$ montrent que les édifices contiennent beaucoup plus de surfactant que de HAP (Zhu et Feng, 2003). Pour des microémulsions de taille < 100 nm, Rosen et Kunjappu (2002) rapportent des masses de surfactants de 15 à 30% de celles des contaminants organiques hydrophobes, tandis qu'elles chutent à 1-3% pour des mini-émulsions de taille < 400 nm. Néanmoins, en général, seuls les édifices < 100 nm circulent bien dans les pores des sols.

En résumé, l'ajout de surfactant permet donc de réduire considérablement les angles de contacts entre le fluide injecté et le NAPL si le milieu traité est initialement hydrophobe. La réduction des angles de contact induit l'inversion de mouillabilité du sol contaminé par adsorption du surfactant sur le sol. Cette inversion de mouillabilité induit par la suite une diminution de la pression capillaire d'entrée du fluide de traitement vers les pores contaminés (Amirpour *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2012; Rathfelder *et al.*, 2003; Zhou *et al.*, 2016), ainsi que l'augmentation du nombre capillaire du fluide entrant. Ces phénomènes entraînent une meilleure propagation de la solution oxydante injectée dans les pores du sol contaminé et une surface de contact plus importante entre l'oxydant et le sol contaminé hydrophobe ce qui permet d'éliminer plus efficacement la pollution et d'améliorer un traitement par ISCO.

Cependant, un facteur primordial à prendre en compte lors de l'emploi de l'S-ISCO est la compatibilité entre l'oxydant et le surfactant utilisé. En effet, lors de l'emploi des surfactants, les polluants solubilisés sont protégés par les micelles. Le risque est que l'oxydant ne doive dégrader les micelles avant d'accéder au polluant encapsulé (Cheng *et al.*, 2017; Dominguez *et al.*, 2018; Dugan *et al.*, 2010; Mousset *et al.*, 2014a; Trellu *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017). La sélectivité de l'oxydation du contaminant par rapport au surfactant doit être recherchée pour éviter une consommation non productive d'oxydant par le surfactant, ce qui peut considérablement réduire l'efficacité du traitement. Le problème de comptabilité est d'autant plus grand qu'on a besoin du surfactant pour générer la mousse dans les sols (v. partie suivante).

Un autre problème concerne les grandes quantités de surfactant souvent injectés à cause des pertes par adsorption ou dégradation (Kim *et al.*, 2001; Zhou *et al.*, 2016), ce qui peut augmenter significativement le coût du traitement.

La lutte contre les effets gravitaires et contre les contrastes de perméabilité ou d'hydrophilie pour la distribution de fluides dans des milieux insaturés requiert le développement de nouvelles méthodes d'injection à base de fluides visqueux rhéofluidifiants. Les mousses de surfactant apparaissent prometteuses, puisqu'elles sont de faible densité, qu'elles conservent leur propriétés dans les sols sur de longues périodes (Maire *et al.*, 2018c; Portois *et al.*, 2018) et qu'elles ont les propriétés rhéologiques adéquates (Maire *et al.*, 2018a). L'usage de mousses consomme significativement moins de surfactant grâce à leur fraction gazeuse élevée. Par ailleurs, elles permettent de baisser les tensions interfaciales et de solubiliser les contaminants organiques, tout en se propageant de façon homogène et isotrope dans les sols contaminés. De plus, comme nous le montrons dans les chapitres 4, 5 et 6, elles permettent la distribution uniforme de solutions oxydantes, tout en améliorant la sélectivité de l'oxydation et la biodégradabilité des polluants.

2.4 Intérêts des mousses dans les traitements *in situ*

2.4.1 Généralités sur les écoulements en milieu poreux

Un milieu poreux est un matériau caractérisé par la présence de pores ou de fissures pouvant être occupées par des fluides. Les en sont un exemple.

Les écoulements en milieux poreux peuvent être monophasiques ou polyphasiques. Dans le premier cas, un seul fluide occupe l'espace poral, tandis que dans le second, plusieurs fluides non-miscibles (eau, air, NAPL) coexistent et sont libres de se déplacer sur certains domaines.

L'écoulement des *fluides newtoniens* dans les milieux poreux est décrit par la loi de Darcy :

$$u = \frac{k}{\mu} \nabla P \quad (38)$$

où u est la vitesse apparente d'écoulement du fluide, appelée aussi vitesse de Darcy ($m.s^{-1}$), ∇P est le gradient de pression appliqué ($Pa.m^{-1}$), k est la perméabilité intrinsèque du milieu (m^2), et μ la viscosité dynamique du fluide ($Pa.s$).

Cette loi est utilisée pour la détermination expérimentale de la perméabilité d'un milieu poreux. Pour des particules sphériques de taille identique, l'équation de Carman-Kozeny permet de calculer la perméabilité du milieu :

$$k = \frac{\phi^3 d_p^2}{72(1-\phi)^2 \tau} \quad (39)$$

où ϕ est la porosité du milieu, d_p est le diamètre des particules (m), et τ est la tortuosité du milieu poreux. La tortuosité représente le rapport des distances réelle et directe que parcourent les filets de fluide pour aller d'un point amont vers un point aval à travers le matériau.

La valeur de perméabilité d'un matériau granulaire est d'autant plus grande que l'espace entre les grains qui le compose est large.

De façon similaire à la perméabilité intrinsèque, la *conductivité hydraulique* du matériau K ($m.s^{-1}$) est aussi utilisée pour caractériser l'écoulement d'eau dans un aquifère. Ces deux quantités sont liées par la relation :

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \quad (40)$$

où ρ est la masse volumique de l'eau ($kg\ m^{-3}$) et g est l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$).

Ces deux paramètres permettent d'effectuer un classement des matériaux selon le type de sol (Tableau 6).

Tableau 6 : Gammes de conductivités hydrauliques pour différents types de matériaux (Dueso et Cadière, 2009).

K ($m.s^{-1}$)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}
Type de sol	Graviers	Sables	Sables fins et limons Sables argileux	Argiles							

La saturation d'un milieu poreux par un fluide donné, correspond à la fraction volumique relative au volume poreux, noté V_{poreux} ou PV :

$$S_i = \frac{V_i}{V_{poreux}} \quad (41)$$

où V_i représente le volume occupé par le fluide i. La somme des saturations des fluides est égale à 1.

2.4.2 Mousses de surfactant dans les sols

Les *mousses* sont des milieux biphasiques métastables, constitués de bulles de gaz séparées par des films liquides. Ces films liquides, communément appelés *lamelles* ; forment un réseau continu où la circulation d'eau est libre. Ces lamelles sont

stabilisées par des molécules de surfactant et se rejoignent pour former des *bords de Plateau* (Figure 27).

Une caractéristique importante des mousses est le *facteur de qualité*, F_q , qui correspond à la fraction volumique du gaz :

$$F_q = \frac{V_G}{V_T} \quad (42)$$

où V_G et V_T sont respectivement le volume de gaz et le volume total occupé par la mousse.

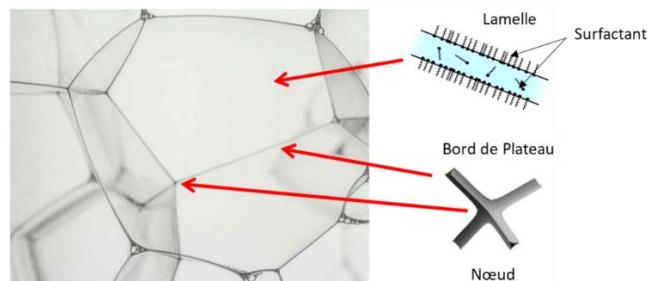


Figure 27 : Structure d'une mousse liquide stabilisée par du surfactant (adapté de Rio *et al.*, 2014).

Selon la quantité d'eau présente, les mousses peuvent être humides lorsqu'elles contiennent de 5 à 30 % d'eau ($95\% < F_q < 70\%$), ou sèches, lorsque la fraction d'eau est inférieure à 5% ($F_q > 95\%$). La Figure 28 montre l'effet du drainage sur la structure des mousses, qui passe de polyédrique lorsqu'elles sont sèches, à sphériques lorsqu'elles sont humides. On parle d'aphrons, pour des micromousses ayant des tailles de bulles allant de 10 à 100 μm (Jauregi et Varley, 1999)

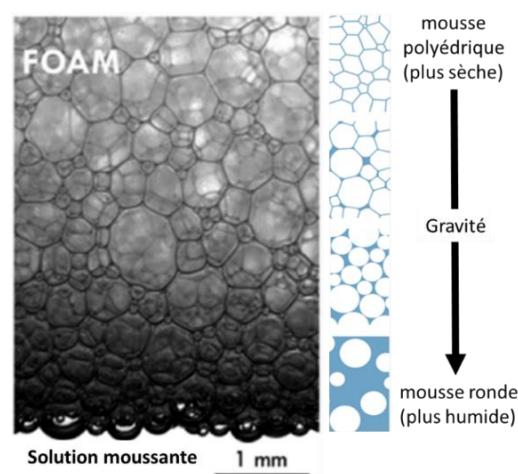


Figure 28 : Représentation d'une mousse liquide et du drainage de film sous l'effet de la gravité (adapté de Drenckhan et Hutzler, 2015).

La capacité d'un surfactant à former de la mousse varie selon ses propriétés, mais la moussabilité est maximale à la CMC. Deux caractéristiques essentielles contrôlent la capacité d'un surfactant à former la mousse : la *moussabilité*, qui exprime le volume de mousse formé pour un travail donné, et la *stabilité* dans le temps de la mousse formée.

Dans les sols, on distingue deux types de mousses : les *mousses fortes* (strong foam) et les *mousses faibles* (weak foam), dont la résistance à l'écoulement, du gaz par exemple, sont respectivement importante et faible (Dholkawala *et al.*, 2007). Cela correspond à une densité de lamelles plus au moins élevée, comme montré à la Figure 29.

Ce caractère *forte/faible* définit la *viscosité* de la mousse. La viscosité des mousses fortes provient de la densité élevée de lamelles dans le sol, qui sont autant d'obstacles à l'écoulement. Ce caractère est quantifié par le *facteur de réduction de mobilité* de la mousse ou *MRF* (Mobility Reduction Factor). Il est défini, pour une même valeur de saturation en eau, comme le rapport des gradients de pression pour l'injection des fluides :

$$MRF = \frac{\nabla P_{\text{avec mousse}}}{\nabla P_{\text{sans mousse}}} \quad (43)$$

Le MRF est égal à 1 lorsque la mousse est complètement déstabilisée et il peut atteindre facilement des valeurs de l'ordre de 10^4 pour des mousses fortes.

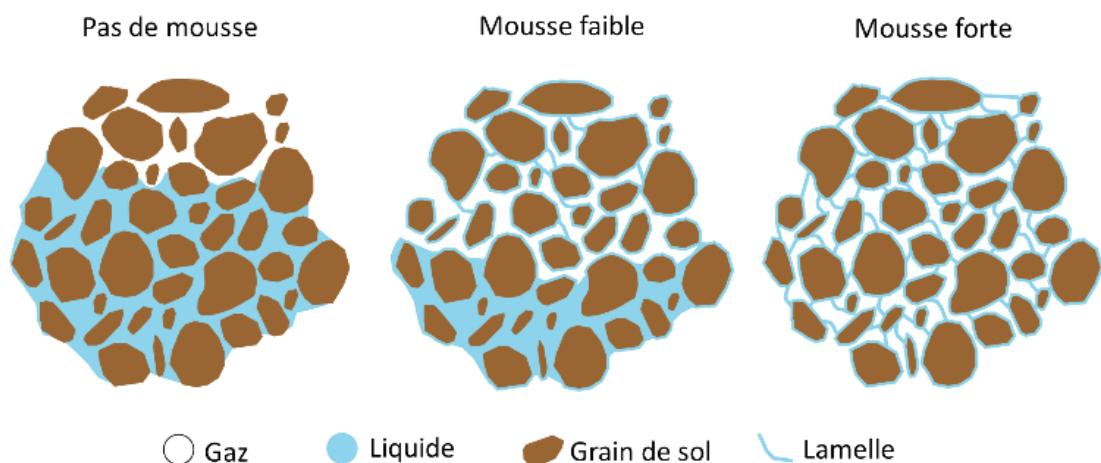


Figure 29 : Schéma de mousses faible et forte dans un sol en comparaison d'un système classique gaz-liquide (adapté de Dholkawala *et al.*, 2007).

2.4.3 Formation et disparition

La propagation des mousses est contrôlée par un équilibre entre les dynamiques de génération et de rupture des lamelles (Zhang *et al.*, 2009). La formation de lamelles ainsi que la propagation des mousses, requièrent un gradient de pression minimal. Trois mécanismes de formation des lamelles, présentés sur la Figure 30, ont été proposés : le *laisser derrière* (*leave behind*), la *rupture* (*snap-off*) et la *division lamellaire* (Ransohoff et Radke, 1988).

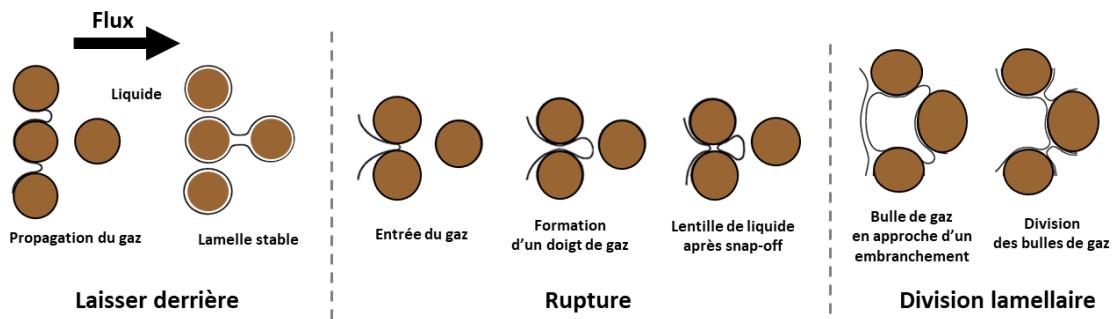


Figure 30 : Mécanismes de formation des lamelles (adapté de Kovscek et Radke, 1994).

Le *laisser derrière* se produit lorsque le gaz se déplace sous forme de deux doigts vers la solution de surfactant en piégeant un petit volume de liquide. Il se forme alors une nouvelle lamelle, parallèlement à la direction de propagation du gaz.

Le phénomène de *rupture*, principal mécanisme de formation des lamelles dans le sol, est responsable de l'apparition de mousses fortes (Kovscek *et al.*, 2007). Il est dû à une différence de pression du liquide entre le corps et la gorge d'un pore qui provoque lors de l'écoulement, la formation d'une nouvelle lamelle au niveau de l'étranglement.

La *division lamellaire* survient à un embranchement, divisant la lamelle en deux nouvelles lamelles du fait de sa progression.

2.4.4 Stabilité des mousses

Les mousses sont des systèmes métastables, qui tendent à diminuer leur énergie interfaciale. Dans les pores d'un sol, le drainage des lamelles est habituellement beaucoup plus lent que pour des mousses libres.

La durée de vie des mousses dépend non seulement des paramètres habituels (nature et concentration du surfactant...), mais aussi des propriétés du sol, notamment structurales. À l'échelle du pore, différents phénomènes peuvent provoquer la destruction des lamelles dans les sols.

L'amincissemement du film — D'un point de vue thermodynamique, la stabilité d'une lamelle est exprimée à travers sa *pression de disjonction*, Π (Aronson *et al.*, 1994). La pression de disjonction correspond à l'énergie par unité de surface nécessaire pour rapprocher les deux surfaces d'une lamelle depuis l'infini jusqu'à une distance h . Elle est la somme de trois composantes :

- des forces d'attraction, causées par les forces de van der Waals (Π_{vw}),
- des forces de répulsion électrostatiques entre les têtes chargées des surfactants (Π_{el}),
- des forces d'hydratation/stériques (Π_{sh}).

Une valeur positive de Π entraîne le maintien des surfaces des films éloignées. Une valeur de Π négative, causée par l'amincissemement du film du surfactant par assèchement par exemple, provoque la rupture du film parce que la composante des forces d'attraction Π_{vw} devient très élevée. Une représentation schématique d'un isotherme de pression de disjonction est présentée à la Figure 31.

L'épaisseur des lamelles est liée à la pression capillaire dans le sol. Il existe une pression capillaire, appelée pression capillaire limite, P_c^* , au-dessus de laquelle les lamelles s'affinent puis se rompent. Cette pression capillaire limite, dépend des propriétés du surfactant ainsi que de sa formulation. En régime transitoire, les mousses se déstabilisent d'autant plus que le sol est initialement insaturé (Zhong *et al.*, 2009) ; les lamelles de mousse se rompent à cause de l'avidité du sol sec pour l'eau, qui induit des pressions capillaires très élevées. Cette perte de surfactant doit être prise en compte lors de l'injection de mousse, car les films créés peuvent perdre leur élasticité dans le sol par diminution de la concentration en surfactant, comme cela est expliqué ci-dessous.

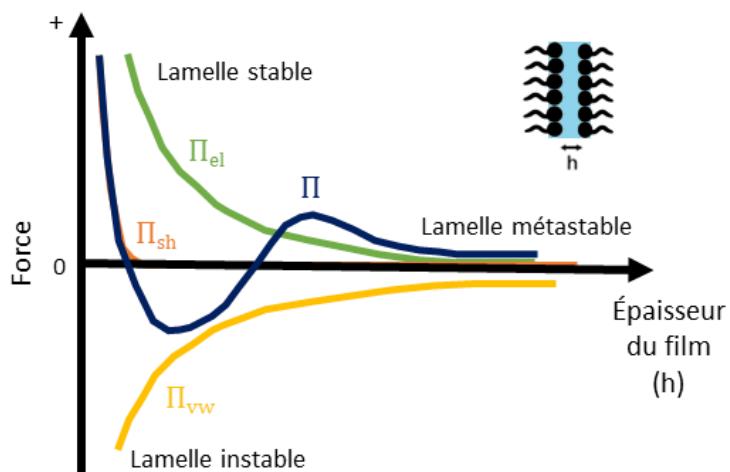


Figure 31 : Représentation schématique d'un isotherme de la pression de disjonction (adapté de Kornev *et al.*, 1999).

Adsorption du surfactant — Les molécules de surfactant s'adsorbent sur le sol et d'autant plus que ce dernier est contaminé par des substances hydrophobes (Bouzid *et al.*, 2018a; Casteel *et al.*, 1988; Chowdiah *et al.*, 1998; Gogoi, 2011). Le sol devient souvent moins perméable à l'eau et d'autant plus hydrophobe que l'adsorption y est importante (Zhou *et al.*, 2016). L'adsorption du surfactant induit une diminution de la concentration du surfactant en solution et donc un appauvrissement dans les pores du sol. Les lamelles déstabilisées forment alors un front d'hydratation derrière lequel progresse la mousse comme le montre la Figure 32.

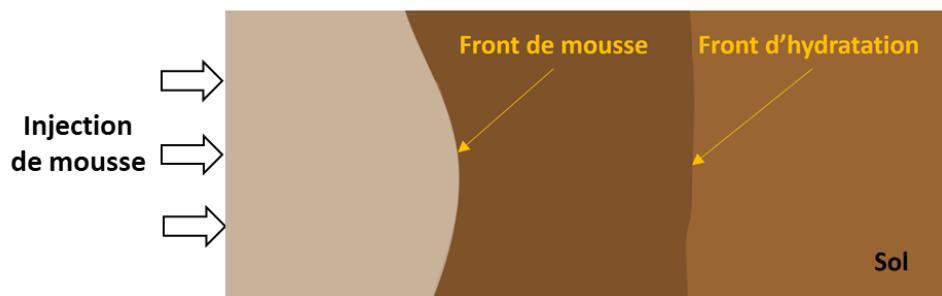


Figure 32 : Illustration de la déstabilisation de mousse et apparition d'un front d'hydratation.

Elasticité du film du surfactant — La propriété essentielle qui distingue les films adsorbés à l'interface eau/air conduisant à des systèmes moussants, est la capacité à résister à *l'amincissement des lamelles* qui entourent les bulles de gaz et à restaurer leur épaisseur après un amincissement. On l'appelle *élasticité* de film. L'*effet Gibbs* est causé par une diminution locale de la tension de surface dans la portion étirée du film, due à une réduction locale de la densité du surfactant (Figure 33). Le film de surfactant étiré peut restaurer son épaisseur par changement de la tension de surface au cours du temps par effet *Marangoni* (Pugh, 1996). Le gradient de tension de surface généré induit un déplacement de liquide dans la lamelle, depuis les zones adjacentes plus épaisses vers la portion étirée, et en conséquence l'amincissement s'arrête (Salager et Cholpin, 2008). L'élasticité du film est donc influencée par la concentration en surfactant dans la lamelle. Dans la pratique, l'élasticité est maximale lorsque la concentration de surfactant est proche de la CMC (Salager et Cholpin, 2008).

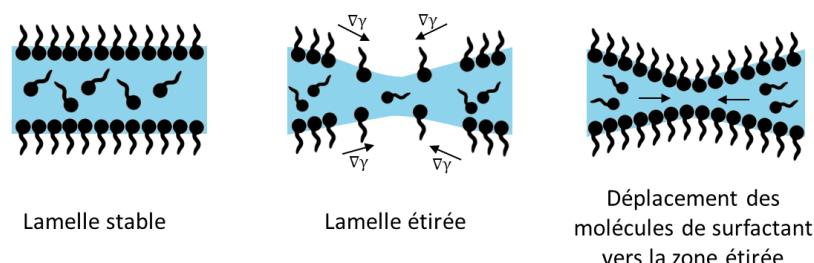


Figure 33 : Effet Gibbs – Marangoni.

Présence d'une phase organique — Une réduction locale de la concentration en surfactant dans la lamelle peut survenir si celle-ci entre en contact avec des gouttelettes de phase organique, comme illustré sur la Figure 34. A certains endroits, l'épaisseur de la lamelle peut être plus faible que l'épaisseur critique et provoquer sa *déstabilisation* (Aveyard *et al.*, 1994; Nikolov *et al.*, 1986; Osei-bonsu *et al.*, 2015; Simjoo et Zitha, 2013). Cet effet déstabilisant est plus marqué pour les hydrocarbures de faible masse moléculaire, plus mobiles (Sanchez et Hazlett, 1992).



Figure 34 : Gouttelettes d'huile piégées dans les lamelles d'une mousse (Telmadarrie et Trivedi, 2018).

Les interactions entre le film de surfactant et les molécules organiques sont gouvernées par trois mécanismes (Aveyard *et al.*, 1994; Koczo *et al.*, 1992; Osei-bonsu *et al.*, 2015) :

- l'entrée de la gouttelette de phase organique,
- son étalement à l'interface gaz-liquide,
- la formation d'un pont instable à travers la lamelle.

L'action déstabilisante d'un hydrocarbure sur une mousse a été reliée à son coefficient d'entrée, E, son coefficient d'étalement, S, et le coefficient de pontage, B, selon :

$$E = \gamma_{WG} + \gamma_{OW} + \gamma_{OG} \quad (44)$$

$$B = \gamma_{WG} + \gamma_{OW} + \gamma_{OG} \quad (45)$$

$$S = \gamma^2_{WG} + \gamma^2_{OW} + \gamma^2_{OG} \quad (46)$$

où γ_{WG} , γ_{OW} et γ_{OG} sont respectivement les tensions interfaciales entre la phase aqueuse et la phase gazeuse, entre la phase organique et la phase aqueuse, et entre la phase organique et la phase gazeuse.

La première condition à satisfaire pour qu'une gouttelette de phase organique puisse déstabiliser le film de surfactant est son passage vers la phase aqueuse. Cette condition est vraie lorsque $E > 0$. Elle n'est possible que lorsque la phase organique est présente sous forme émulsionnée. Une fois entrées dans le film de surfactant, les gouttelettes se propagent à sa surface si $S > 0$. Ceci force le drainage du surfactant, provoquant l'amincissement du film et sa rupture. Les deux conditions précédentes doivent être satisfaites pour qu'un hydrocarbure puisse déstabiliser la mousse (Ewers et Sutherlakd, 1946). Dans le cas où $S < 0$, les gouttelettes de phase organique forment une lentille à l'interface gaz-liquide, qui peut déstabiliser la mousse si elle pénètre la lamelle et forme un pont entre les 2 phases gazeuses lorsque $B \geq 0$ (Aveyard *et al.*, 1994). La déstabilisation de la mousse dépend de l'angle de contact θ_{ow} entre la solution de surfactant et la gouttelette de phase organique. Le film rompt lorsque $\theta_{ow} > 90^\circ$ (Figure 35).

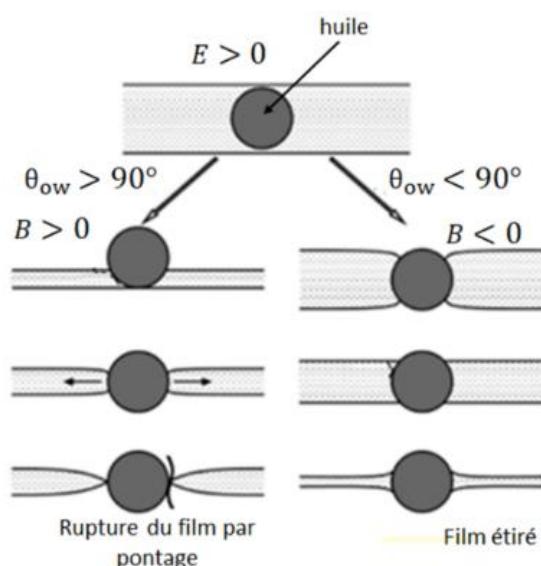


Figure 35 : Représentation schématique des phénomènes d'entrée et de pontage par une gouttelette d'huile dans une lamelle (adapté de Denkov, 2004).

2.4.5 Méthodes d'injection et domaine d'applicabilité dans les sols

La formation efficace de mousse forte dans le sol nécessite des débits et pressions suffisamment élevés pour l'injection de solution de surfactant et de gaz. En revanche, la pression d'injection des mousses dans les sols doit rester inférieure à 1 bar.m^{-1} pour éviter les problèmes de soulèvement et de fracturation des sols (US EPA, 1993).

Il existe trois méthodes principales d'injection des mousses dans les sols, présentées à la Figure 36. La mousse peut être *pré-générée*, c'est-à-dire générée en dehors du milieu poreux avant d'y être injectée. La mousse peut aussi être créée directement dans les sols par deux méthodes. D'une part, on trouve la méthode de *co-injection*, où solution de surfactant et gaz sont injectés simultanément. Dans ce cas, la mousse se forme à proximité du point d'injection. D'autre part, la méthode d'injection alternée de gaz et de solution de surfactant, *SAG*. La mousse est alors générée lorsque le gaz entre en contact avec les zones saturées en surfactant.

Pour des raisons économiques et environnementales, la concentration du surfactant dans les pores du sol devrait être faible et proche de la CMC, où moussabilité et pouvoir solubilisant du surfactant sont théoriquement optimaux.

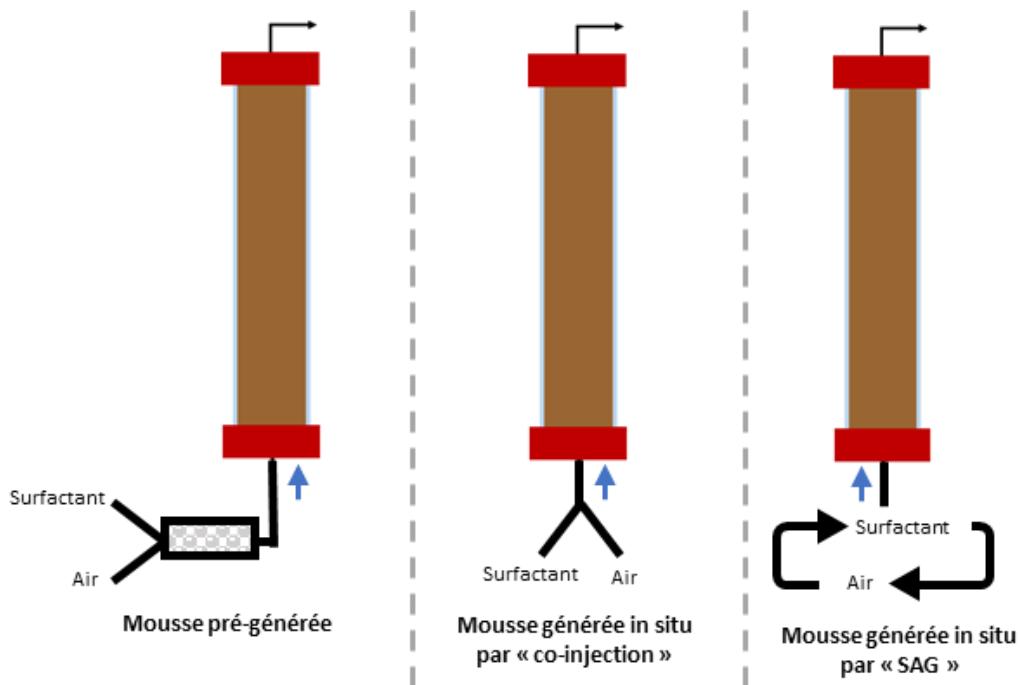


Figure 36 : Représentation schématique des trois méthodes d'injection des mousses dans une colonne de sol.

Ces trois techniques présentent des avantages et des inconvénients. Les gradients de pression rapportés pour l'injection de mousse augmentent du SAG aux mousses pré-générées (Blaker *et al.*, 2002; Maire *et al.*, 2018a). En SAG, une mousse forte se développe plus lentement dans les sols. Elle requiert donc plus de surfactant, mais offre de faibles gradients de pression à la propagation. En revanche, la mousse pré-

générée permet une consommation plus faible de surfactant et présente immédiatement une viscosité élevée, mais des gradients de pression difficiles à gérer dans les milieux relativement peu perméables. La co-injection présente généralement un comportement intermédiaire. La méthode SAG, est une bonne technique d'injection pour des sols ayant des perméabilités faibles à modérées, puisqu'elle permet de maintenir une bonne *injectabilité* en évitant le soulèvement du sol. Cependant, cette technique ne permet pas la formation des mousses fortes dans les milieux de fortes perméabilités, contrairement à la mousse pré-générée ou obtenue par co-injection.

Maire (2018) a comparé l'injection de mousses obtenues par ces trois méthodes sur 24 sols aux caractéristiques variées. L'augmentation de la viscosité des mousses de la SAG à la co-injection, est due à l'augmentation de la pression capillaire nécessaire à l'entrée du gaz dans les pores. En SAG, cela induit la rupture des lamelles, puisque la pression capillaire d'entrée dépasse alors régulièrement la pression capillaire limite. Cependant, les techniques de SAG et de co-injection sont incapables de former des mousses dans des milieux très perméables, comme les graviers qui ont des perméabilités supérieures à $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$. En présence de fortes perméabilités, les mousses pré-générés ont été les plus efficaces, comme le montre la Figure 37. Néanmoins, ces mousses subissent des modifications de formes pour pénétrer dans les pores plus petits (Wu *et al.*, 2017).

Il a été montré que, pour un débit constant, le gradient de pression d'injection augmente de façon exponentielle en fonction de l'inverse de la perméabilité du sol, en accord avec la loi de Darcy (Gauglitz *et al.*, 2002; Maire *et al.*, 2018a). La pression d'injection peut aussi être diminuée en réduisant des débits d'injection et en jouant sur le facteur de qualité de la mousse.

Les mousses fortes sont particulièrement attractives grâce à leur grande efficacité de balayage des pores, compte tenu de leur forte viscosité apparente (Maire *et al.*, 2015; Maire et Fatin-Rouge, 2017). De plus, elles sont faiblement sensibles à l'anisotropie des sous-sols. Néanmoins, une forte pression d'injection doit être évitée. En résumé, en choisissant une méthode d'injection adaptée, les mousses visqueuses peuvent être formées dans une large gamme de perméabilités en gardant une pression d'injection qui évite la fracturation des sols (Figure 38).

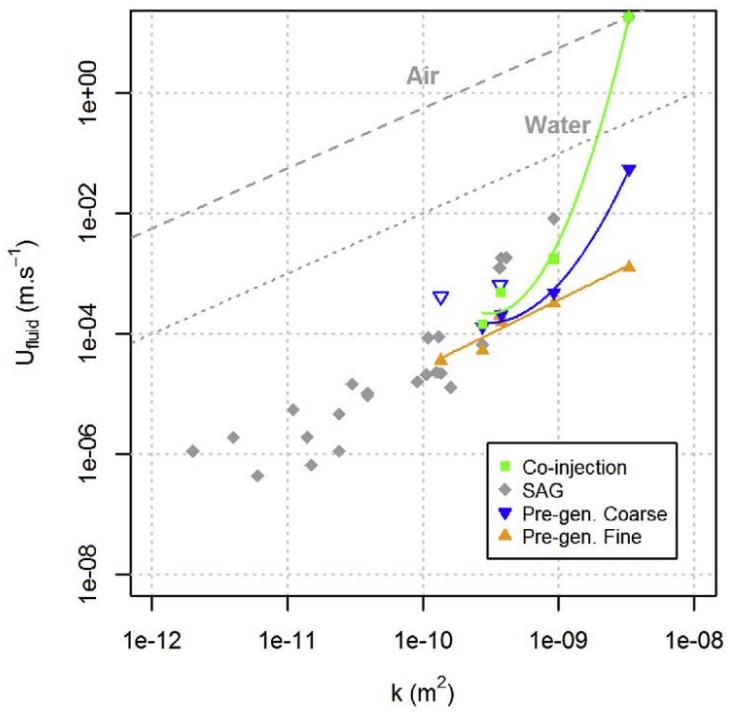


Figure 37 : Vitesse de propagation de mousses injectées par différentes méthodes en fonction de la perméabilité du sol (Maire *et al.*, 2018a).

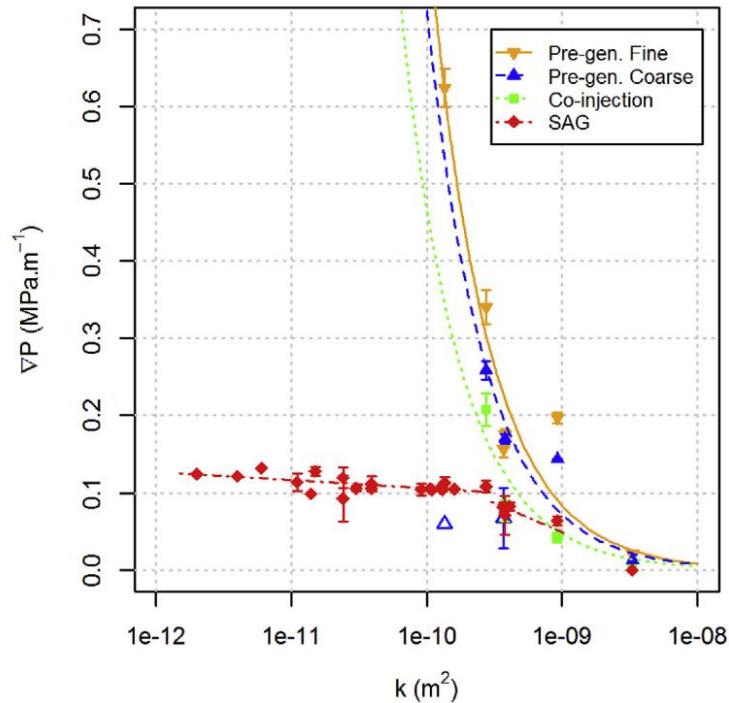


Figure 38 : Gradient de pression à débit donné, pour différentes méthodes d'injection de mousse en fonction de la perméabilité du sol (Maire *et al.*, 2018a).

2.4.6 Utilisation en ISER

2.4.6.1 Intérêts et stratégies d'utilisation

L'intérêt principal de l'utilisation des mousses en *remédiation environnementale in situ* (ISER) dans des sols anisotropes, repose essentiellement sur leur forte viscosité. Cette viscosité rend la mousse peu sensible aux effets des forces verticales (gravité et poussée d'Archimète) dans les sols et atténue la *digitation visqueuse*, permettant ainsi une amélioration considérable de l'homogénéité et de l'isotropie du traitement autour des puits d'injection.

La mousse présente des propriétés rhéologiques particulières. C'est un fluide qui peut avoir un comportement *non newtonien*. Cela signifie que sa viscosité peut varier en fonction des contraintes mécaniques appliquées. Elle peut présenter un comportement *rhéofluidifiant*. Cela signifie que sa viscosité diminue avec le taux de cisaillement lié à la perméabilité du milieu dans lequel on injecte, comme montré à la Figure 39.

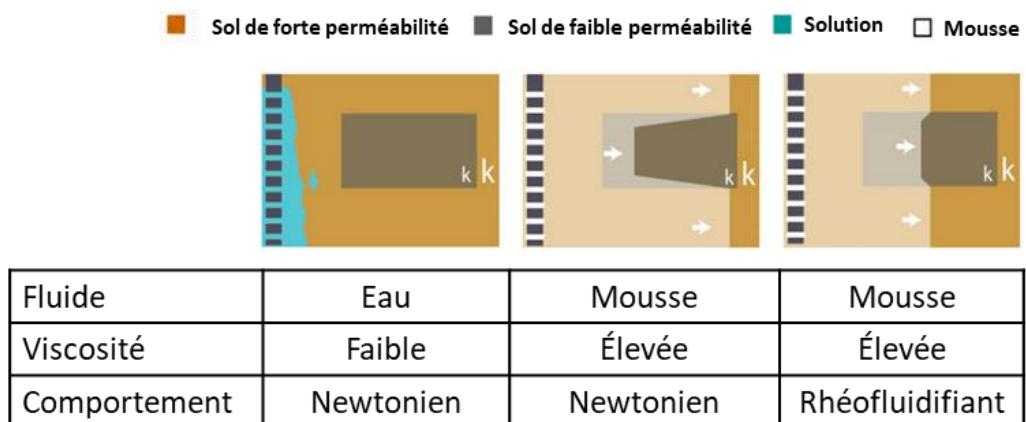


Figure 39 : Schéma de propagation d'une solution aqueuse et de mousse en présence d'un contraste de perméabilité (adapté de Maire *et al.*, 2018a).

Contrairement aux fluides newtoniens comme l'eau, qui circulent préférentiellement dans les zones de forte perméabilité selon la loi de Darcy, les mousses sont beaucoup moins affectées par l'anisotropie du milieu. Elles circulent aussi dans les zones de plus faible perméabilité où l'accès des fluides est habituellement plus difficile. La mousse est donc *un fluide de mobilité contrôlée*. Néanmoins, la mousse ne montre pas une insensibilité parfaite à l'anisotropie du milieu et circule plus rapidement dans les zones de plus forte perméabilité, comme un fluide newtonien (Bouzid *et al.*, 2018; Conn *et al.*, 2014; Del Campo Estrada, 2014;

Kovscek et Bertin, 2003; Li *et al.*, 2010; Ma *et al.*, 2012; Maire *et al.*, 2018c; Nguyen *et al.*, 2005; Singh et Mohanty, 2017).

Ces propriétés visqueuses et rhéofluidifiantes de la mousse, sa capacité à abaisser les tensions interfaciales et mobiliser les contaminants, en font un excellent candidat pour l'*extraction des polluants* en phase pure ou adsorbée et pour la *délivrance de réactifs* dans les sols contaminés. Notamment, en zone insaturée de perméabilité moyenne à élevée, la faible densité des mousses fortes permet d'augmenter considérablement le rayon d'influence autour du point d'injection ; elles se propagent dans toutes les directions avec un excellent balayage du milieu (Bouzid *et al.*, 2018a; Su *et al.*, 2015; Zhong *et al.*, 2011). Cela sera détaillé dans les chapitres 4 et 5.

Le deuxième intérêt de la mousse est de bloquer des zones de forte perméabilité afin de rediriger les fluides traditionnels dans les zones de plus faible perméabilité par *effet Jamin* (Hirasaki *et al.*, 1997). Cet effet est défini comme la résistance à l'écoulement des liquides à travers des capillaires due à la présence de bulles. Dans ces conditions, la mousse est utilisée comme *un agent de blocage*. Ainsi, les fluides injectés a posteriori peuvent mieux balayer les contaminants piégés dans les zones moins perméables. Cela permet une augmentation de la productivité sur la récupération du polluant et une réduction des coûts et des durées de traitement. Les différents comportements rhéologiques de la mousse sont illustrés sur la Figure 40.

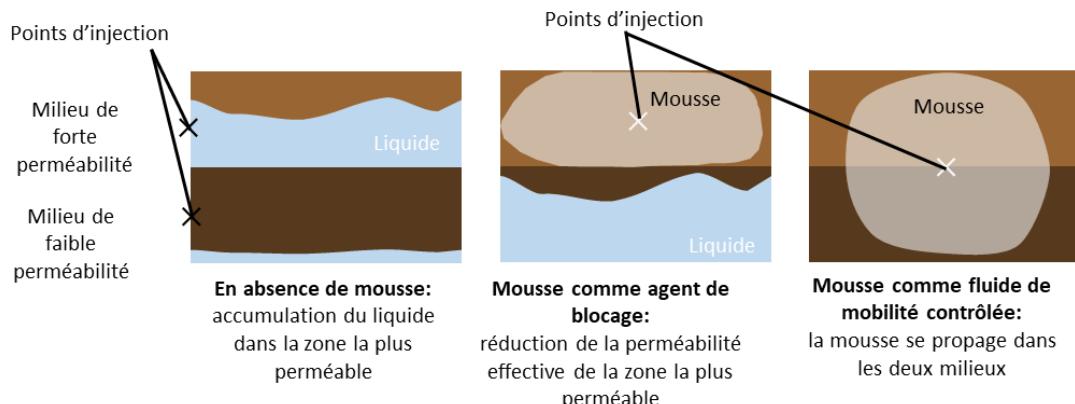


Figure 40 : Illustration des différentes stratégies d'utilisation des mousses fortes en milieu poreux stratifié.

2.4.6.2 Comparaison des contextes de l'ISER et de la récupération du pétrole

L'intérêt d'utiliser des mousses en ISER ne s'est développé que depuis les années 1990. La technologie mousse a été initialement développée pour la *récupération améliorée du pétrole* ou *Enhanced Oil Recovery, EOR* (Farajzadeh *et al.*, 2012). D'une part, les mousses permettent de forcer les fluides chargés de récupérer les hydrocarbures, à circuler dans les zones faiblement balayées en bloquant des zones

de fortes perméabilités, appelées *zones voleuses* (Figure 41). D'autre part, les mousses améliorent considérablement l'efficacité du balayage à travers l'augmentation du nombre capillaire du fluide qui circule. Cependant, il existe des différences majeures entre l'utilisation des mousses en ISER et en EOR.

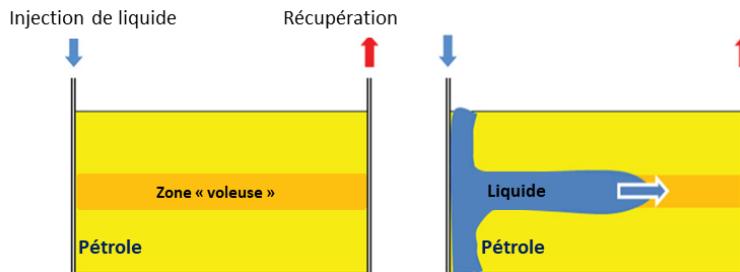


Figure 41 : Schéma montrant comment une zone « voleuse » plus perméable peut entraîner un détournement du liquide injecté (adapté de Muggeridge *et al.*, 2014).

En EOR, les mousses sont utilisées à une profondeur de l'ordre du km dans des roches consolidées à fortes pressions et températures. En revanche, en ISER, elles doivent être mises en œuvre dans des sous-sols peu profonds non consolidés. Par conséquent, tandis que des pressions élevées sont utilisées en EOR, de faibles gradients de pression $< 100 \text{ kPa.m}^{-1}$ sont requis en ISER pour prévenir la fracturation ou le soulèvement des sous-sols. De plus, les objectifs de remédiation sont d'atteindre une concentration résiduelle en polluants inférieure au ppm, tandis qu'en EOR, les opérations sont considérées comme achevées alors que 10 à 50% du pétrole est encore présent dans le milieu (Ettinger et Radke, 1992; Kilbane *et al.*, 1997; Muggeridge *et al.*, 2014).

De nombreux travaux sur les mousses ont été menés pour comprendre l'effet de différents paramètres, comme la perméabilité, la nature et la concentration des surfactants, les paramètres d'injection etc., sur la propagation des mousses (Del Campo Estrada, 2014; Estrada *et al.*, 2015; Maire *et al.*, 2018a; Roostapour *et al.*, 2014; Roostapour et Kam, 2012; Stylianou *et al.*, 2018; Wang et Chen, 2013; Wang *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2016). Bien que ces travaux soient liés à la thématique de la remédiation des sols, ils ont été réalisés en absence de contaminants et leur application dans ce contexte est sujet à caution.

2.4.6.3 Stratégie de blocage en zones à contraste de perméabilité

La première évaluation d'une injection de mousse en ISER a été réalisée par Hirasaki et son équipe en 1997 sur le site de Hill Air Force Base en Utah (Fiorenza *et al.*, 2000; Hirasaki *et al.*, 1997; Szafranski *et al.*, 1998). Il s'agissait de la remédiation d'un aquifère fluvial hétérogène, contaminé par un DNAPL composé majoritairement de TCE. Le sol était relativement perméable ($10 \text{ à } 100 \mu\text{m}^2$) et le volume de phase pure était estimé à environ 80 L, ce qui correspond à une saturation moyenne de 0,26 %.

L'injection directe de solution de surfactant était limitée par le contraste de perméabilité. Elle s'écoulait préférentiellement dans la couche la plus perméable. La technique retenue a consisté à injecter une mousse de dihexyle sulfosuccinate (DHSS) pour bloquer les zones de forte perméabilité, comme illustré sur la Figure 42, pour faciliter le lavage des zones moins perméables par la solution de surfactant. Cette dernière a été injectée après la mousse afin d'émulsifier et de solubiliser le DNAPL pour le récupérer par pompage des eaux souterraines.

Un volume de 3,2 PV de solution de surfactant a été injecté sur 3 jours. La mousse s'est bien développée au-dessus de la zone contaminée comme l'attestèrent l'augmentation des pressions mesurées dans le sous-sol. Dans la zone traitée, des mesures ont permis d'évaluer le volume de DNAPL qui a été réduit de $79,5 \pm 26,5$ L à $9,8 \pm 7,5$ L (Figure 43). L'injection de mousse a permis d'abaisser la saturation moyenne en DNAPL à 0,03%, soit, une concentration résiduelle de 77 mg.kg^{-1} en moyenne.

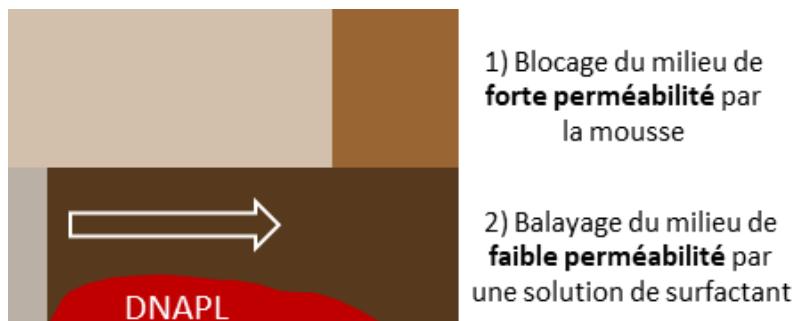


Figure 42 : Représentation schématique de la stratégie utilisée par Hirasaki pour améliorer la récupération de DNAPL dans une couche moins perméable.

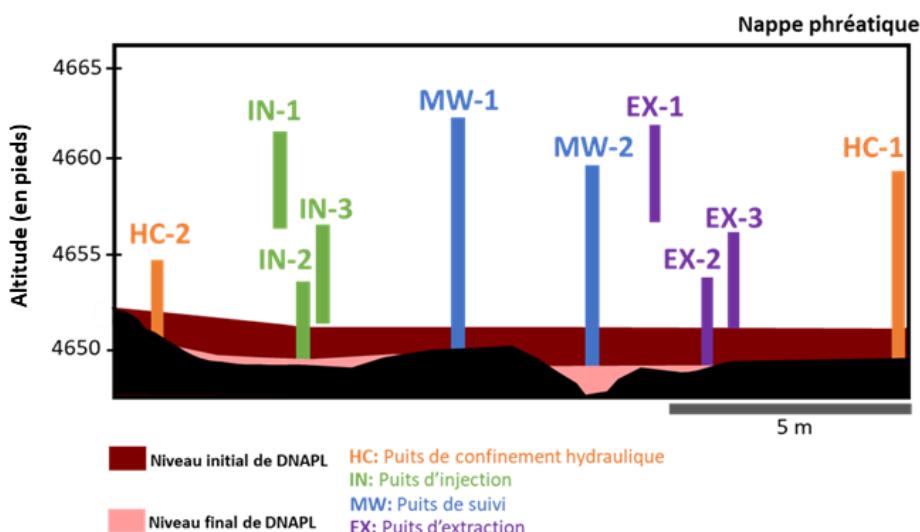


Figure 43 : Coupe transversale montrant la position des puits et les niveaux de DNAPL avant et après traitement (adapté de Hirasaki *et al.*, 1997).

2.4.6.4 Stratégie de confinement d'un aquifère

L'équipe d'Attéia a utilisé les mousses de surfactant pour confiner une source de pollution (Portois, 2018; Portois *et al.*, 2018). L'objectif était de détourner le flux d'eau souterraine en contact avec une zone source de solvants chlorés, majoritairement du TCE, pour bloquer le milieu, réduisant ainsi la mobilisation de contaminants vers les eaux souterraines (Figure 44).

Le site d'étude était une usine de fabrication de pièces automobiles en activité depuis 1965. L'aquifère quaternaire présentait des conductivités hydrauliques de 10^{-6} à 4.10^{-6} m.s⁻¹. Le surfactant utilisé pour la pré-génération des mousses était un mélange biodégradable de sulfate de laureth sodique, de cocamidopropyle bétaine et de lauryle glucoside avec une concentration de 0,3 à 0,9%.

Malgré les activités industrielles sur le site et le positionnement non optimal des points d'injection, la technique a pu être applicable efficacement. L'injection de mousse, en amont de la zone source, a été réalisée sur une période de 96 h. Après 3 mois, une réduction du flux de contaminant à l'aval d'un facteur 4,4 a été observée, qui montre la persistance du blocage dans la zone d'injection. Une réduction de la conductivité hydraulique d'un facteur 100 a été observée autour des puits d'injection.

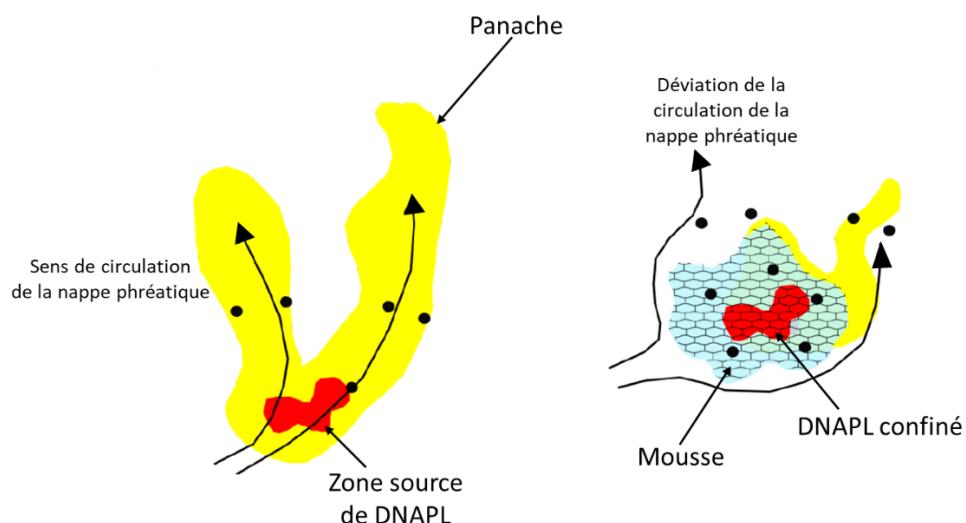


Figure 44 : Représentation schématique du confinement d'une zone source par l'injection de mousse (adapté de Portois *et al.*, 2018).

2.4.6.5 Stratégies d'extraction des contaminants

2.4.6.5.1 Extraction de contaminants en phase pure

Mesures en laboratoire

Les premiers essais sur l'utilisation de mousses d'aphrons de facteur de qualité égal à 65% ont été rapportés par Roy (1994, 1995), pour extraire un DNAPL de solvants chlorés et un NAPL de liquide de transmission. Ils ont été menés en colonne sur des sables de perméabilité voisine de $0,15 \mu\text{m}^2$. Des taux de récupération de l'ordre de 55% ont été rapportés pour les deux contaminations. Ensuite, l'utilisation d'aphrons, de facteurs de qualité allant de 65 à 75% pour la récupération de TCE en phase pure depuis un sable fin en colonne ont été rapportés (Rothmel *et al.*, 1998). La comparaison de méthodes pour l'extraction du TCE a montré l'efficacité suivante : balayage avec une solution de surfactant (12%), sparging (34%) et injection alternée d'eau et d'aphrons (67%).

Huang et Chang (2000) ont rapporté l'usage de mousses de surfactant non ionique à 4 et 10 CMC, pour extraire du n-pentadécane en phase pure. Les expériences ont été réalisées en colonne, sur des billes de verres de 1 mm de diamètre. L'efficacité de récupération par la solution surfactant a augmenté avec la concentration de cette dernière. La solution de surfactant a permis d'émulsifier le n-pentadécane et la récupération de 40% du produit. L'utilisation de mousses a considérablement amélioré l'efficacité de récupération qui est passée à 85%. Ceci a été expliqué par la réduction de la perméabilité effective du milieu par la mousse, entraînant un balayage plus homogène du milieu.

De nombreux essais ont été rapportés entre 2000 et 2009 par l'équipe de Jeong, pour étudier la récupération de NAPL dans des micro-modèles 2D en verre ayant des perméabilités de 17 à $23 \mu\text{m}^2$ (Jeong et Roosevelt, 2000; Jeong et Corapcioglu, 2003; Jeong et Corapcioglu, 2005). L'usage des micro-modèles a permis de mieux comprendre les phénomènes survenant à l'échelle du pore. La Figure 45 montre l'extraction du TCE par balayage de la cellule avec une mousse préfabriquée.

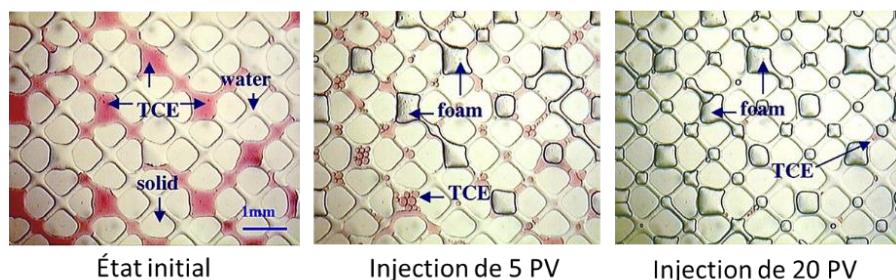


Figure 45 : Photos d'un micro-modèle contaminé par du TCE au cours de son balayage par de la mousse préfabriquée (Jeong et Corapcioglu, 2005).

Couto (2009) a comparé l'utilisation des différents types de mousses préfabriquées avec différentes tailles de bulles, pour l'extraction en colonne de diesel dans des sables de perméabilités allant de 160 à 1400 μm^2 . L'efficacité du fluide de mobilisation pour l'extraction du polluant a suivi l'ordre : aphrons (96%) > mousse préfabriquée (88%) > solution de surfactant (35%), indiquant un balayage et une accessibilité qui décroissent.

A partir de 2015, les résultats de notre équipe commencent à être publiés. Maire rapporte l'utilisation de mousse pour l'extraction d'un DNAPL de solvants chlorés (Maire *et al.*, 2015; Maire et Fatin-Rouge, 2017). Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet SILPHES, co-financé par l'ADEME de 2013 à 2018. Le sol disposé en colonne, était un sable issu d'un site pollué de perméabilité égale à $40 \mu\text{m}^2$. Dans la première publication, les auteurs ont comparé l'utilisation du balayage avec une solution de surfactant à 0,05% sous la forme de mousse préfabriquée pour la récupération du DNAPL. Environ 95% du produit a été récupéré en phase pure, contre seulement 44% sous forme dissoute avec la solution de surfactant. En cellule 2D, l'injection de mousse a permis de récupérer 78% du DNAPL sous forme de phase pure. L'extraction a atteint 88% en poursuivant le traitement par l'injection de 3,5 PV de solution de surfactant. Dans son deuxième article, il relate l'utilisation de la SAG avec une solution de DHSS à 4%, pour mieux gérer les pressions d'injection (Maire et Fatin-Rouge, 2017). La mousse a permis de récupérer jusqu'à 60% du DNAPL avec des pressions compatibles avec le terrain. La Figure 46 montre le front de propagation de mousse et le déplacement du DNAPL au cours de l'injection. La poursuite du traitement par lavage, en injectant 2 PV de solution de surfactant a permis de récupérer 90% du polluant. La technique a été ensuite testée à l'échelle du terrain comme nous le détaillons plus loin.

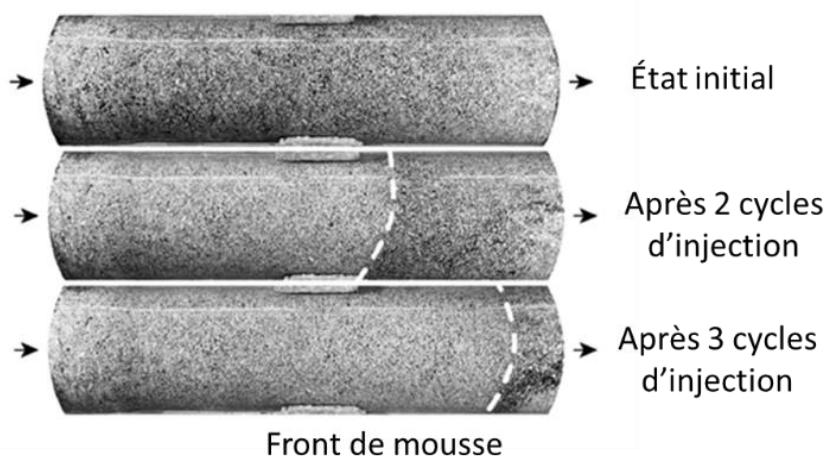


Figure 46 : Images de la propagation de mousse et du déplacement du DNAPL en colonne (adapté de Maire *et al.*, 2015).

En 2016, des essais de traitement d'un sable contaminé par un LNAPL de p-xylène ont été rapportés (Longpré-Girard *et al.*, 2016). Les expériences ont été réalisées en cellules 2D sur un milieu contrasté formé par deux strates horizontales de perméabilités égales à 12 et $23 \mu\text{m}^2$. La mousse préfabriquée s'est propagée uniformément dans les deux strates. Le polluant a été extrait majoritairement, 65%, dans la phase gazeuse de la mousse, tandis que 19% a été récupéré en phase pure et 16% en phase dissoute.

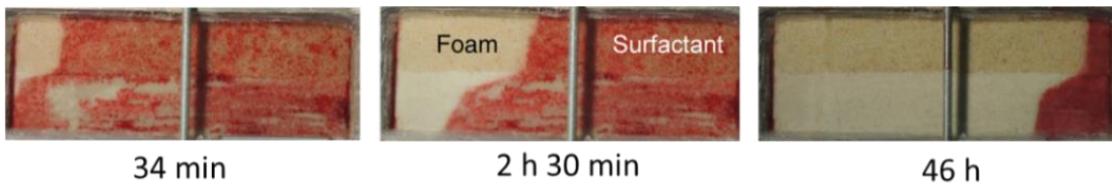


Figure 47 : Mobilisation de p-xylène par la mousse en milieu anisotrope (Longpré-girard *et al.*, 2016).

Etudes à l'échelle du terrain

L'évaluation des mousses pour l'extraction d'un résiduel de DNAPL présentée dans la partie précédente a été menée en cellule de 1000 m^3 (Maire *et al.*, 2018c). La comparaison de la récupération améliorée par mobilisation non-miscible et par la mousse de surfactant a été menée sur le site de l'usine Inovyn à Tavaux. La couche impactée, d'épaisseur égale à 1 m et de conductivité hydraulique égale à 10^{-4} m.s^{-1} , était située juste au-dessus d'un substratum argileux.

Deux techniques de récupération ont été testées en cellules individualisées ancrées dans le substratum de dimension $10 \text{ m} \times 10 \text{ m} \times 10 \text{ m}$. Ces cellules ont été construites *in situ* en injectant un mélange cément-bentonite, puis elles ont été équipées de puits comme présenté à la Figure 48. Le surfactant utilisé était la DHSS, sélectionné dans les essais de traitabilité (Maire et Fatin-Rouge, 2017).

La récupération par *mobilisation non miscible* du résiduel de DNAPL par une solution de surfactant a conduit la récupération de 35 l de phase pure, ce qui présente 1,2% de la quantité prévue par les essais laboratoire. Cependant, cette quantité est sous-estimée puisque le pompage a été interrompu alors que le DNAPL continuait à s'accumuler dans le puits de récupération. A la fin de ce traitement, des gouttelettes de DNAPL ont encore été observées lors de carottages du sol traité.

Les essais avec la mousse ont seulement concerné l'évaluation de la performance du balayage du milieu et de la méthode de suivi de l'accumulation de DNAPL dans le puits de récupération.

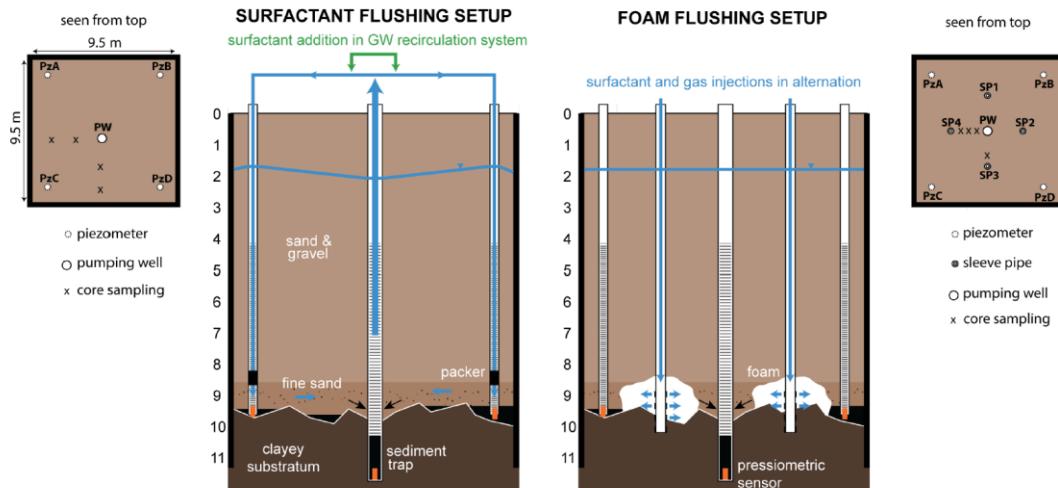


Figure 48 : Configurations utilisées lors des tests de terrain pour l'extraction comparée de résiduels de DNAPL avec une solution de surfactant et de la mousse (Maire *et al.*, 2018c).

La formation de mousse a été mise en évidence par le suivi des pressions d'injection, et visuellement par carottage du sol en différents points de la cellule (Figure 49). Leur persistance a été observée après 3 semaines, prouvant leur rémanence. De plus, les carottes prélevées ont montré l'absence de gouttelettes de résiduel, contrairement au traitement par mobilisation non miscible, ce qui prouve l'efficacité du balayage par la mousse. En revanche, la méthode des pressions hydrostatiques utilisée pour suivre la récupération du DNAPL dans le puits de récupération s'est révélée complètement inadaptée, puisque l'arrivée de mousse dans le puits est venue perturber les mesures basées sur la densité de l'eau et du DNAPL.



Figure 49 : Échantillon de sol 3 semaines après l'injection de mousse montrant la présence de bulles de gaz (Maire *et al.*, 2018c).

2.4.6.5.2 Extraction de contaminants en phase adsorbée

Les premiers travaux ont été menés par Roy (1992), qui rapporte l'utilisation d'aphrons à 1 CMC pour le traitement en colonne de sables contaminés par l'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique ayant des perméabilités de 0,2 et 0,4 μm^2 . La mousse a été plus efficace que sa solution de surfactant, portant de 20 à 80% la fraction du polluant éliminée. D'autres essais pour l'extraction du naphtalène ou de l'hexachlorobenzène n'ont pas rapporté de différences significatives entre la solution de surfactant et la mousse (Kommalapati *et al.*, 1998; Roy *et al.*, 1995). Cependant, les pressions d'injection mesurées dans ces expériences, plus faibles de 30 % pour la mousse que pour la solution de surfactant, laissent penser que la mousse n'a pas développé une viscosité suffisante pour permettre un bon balayage du milieu.

Peu après, des mousses préfabriquées ont été testées pour traiter des sols contaminés par des HAP (Chowdiah *et al.*, 1998; Kilbane *et al.*, 1997). Une amélioration singulière de l'extraction des HAP, en particuliers des lourds, a été obtenue par une formulation de surfactant utilisant un mélange d'eau/éthanol comme solvant. L'addition d'éthanol a permis d'augmenter la solubilisation des HAP et de diminuer le gradient de pression nécessaire à la propagation de la mousse dans le milieu. Cependant, les faibles gradients de pression rapportés témoignent d'une mousse faible, aux lamelles fragiles, plus sensible aux effets gravitaires. Néanmoins, ces travaux ont montré que même pour des composés faiblement volatils, comme les HAP de trois à cinq cycles, une fraction majeure de ces derniers est extraite dans la phase gazeuse de la mousse.

De même, Mulligan et Eftekhari (2003) rapportent l'utilisation des mousses préfabriquées pour la décontamination de sables et de limons insaturés contaminées par du pentachlorophénol (PCP) ayant des perméabilités de 71 et de 0,1 μm^2 . Les auteurs rapportent que 50 à 70% du PCP, quoiqu'il soit faiblement volatil, a été extrait dans la phase gazeuse des mousses. Pour les deux milieux, en jouant sur les débits d'injection et des FQ supérieurs à 80%, les gradients de pression pour la propagation de la mousse sont restés sous 100 kPa.m⁻¹. Pour les deux sols, la mousse a apporté une amélioration de deux fois par rapport à la solution de surfactant seule, mais l'extraction a été plus lente dans le sol le moins perméable.

Boonamnuayvitaya (2009) a rapporté de nouveau l'utilisation d'aphrons pour l'extraction du pyrène à partir de sables de conductivités hydrauliques de $73 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹. Alors qu'un lavage à l'eau n'a permis d'éliminer que 11 % du pyrène, l'ajout de surfactant a amélioré l'élimination. Pour une concentration de surfactant de 7%, les mousses ont mobilisé 78% du pyrène, alors que 68% ont été mobilisés avec la solution de surfactant correspondante. L'amélioration d'extraction est attribuée à un balayage plus uniforme du milieu par la mousse.

La thèse de Ahmed Mohamed (2014) relate la comparaison de surfactants anioniques, neutres et zwitterioniques, utilisés à 2% sous forme de mousse pour le traitement de sables contaminés par de la créosote, de perméabilité moyenne égale à

$40 \mu\text{m}^2$. L'étude rapporte des cinétiques d'extraction bi-phasiques des HAP. De plus, l'étude montre que la plupart des HAP de 2 à 5 cycles ont été majoritairement extraits dans la phase gazeuse de la mousse. Leur répartition entre les phases liquide et gazeuse a été reliée à leur constante de Henry et à leur coefficient de partage entre l'eau et l'octanol. À cette occasion, des essais terrain pour l'injection de mousse d'extraction en zone insaturée ont été rapportés. Quoique inachevés pour des raisons techniques, ils ont d'une part, révélé la difficulté à assurer la propagation de la mousse en zone insaturée et, d'autre part, confirmé l'extraction majoritaire des HAP en phase gazeuse, à travers un bilan matière.

Les essais colonne rapportés par Wang et Chen (2014) ont confirmé l'intérêt d'utiliser des mousses pour la dépollution de sables ayant des perméabilités de 15 et 120D contaminés par des PCB. Deux surfactants non ioniques, le TX-100 et le Brij35 ainsi qu'un surfactant anionique, le SDS, ont été évalués de 0,42 à 42 CMC. Les auteurs rapportent qu'au-delà de 1,7 CMC, le mécanisme de dissolution est amélioré par la mousse qui assure un meilleur balayage du volume poreux du sol. Les auteurs confirment que le gain en efficacité d'extraction entre la solution de surfactant et la mousse, est d'autant plus grand que la perméabilité du sol est faible. Ainsi, en milieu anisotrope, l'utilisation de mousse réduit la différence de rendement d'extraction entre les zones de perméabilités différentes.

En 2017, la même équipe a mené des essais comparatifs en milieu 2D anisotrope pour l'extraction du dichlorodiphényle trichloroéthane, DDT (Lv *et al.*, 2017; Wang et Chen, 2017). Les milieux ont été constitués de deux sables ayant des tailles moyennes respectives de 1,27 et 0,6 mm, arrangés sous la forme de lentille ou de strates. Malgré l'anisotropie, la mousse a amélioré le balayage et la dissolution du DDT. L'élimination par la mousse a été amélioré de 35 à 47 % par rapport à la solution de surfactant seule. De plus, alors qu'une différence d'élimination du DDT de 3,5 % était observée entre les deux types d'anisotropies lors de l'utilisation de la solution, la différence n'était plus que de 1,3 % lors de l'utilisation de la mousse.

Alors que l'extraction par la mousse des composés organiques adsorbés a été bien étudiée, l'extraction de contaminants métalliques est plus anecdotique. A notre connaissance, une seule évaluation a fait l'objet de publications (Mulligan et Wang, 2006; Wang et Mulligan, 2004). Elle a concerné un sol sableux ayant une conductivité hydraulique de $2.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, dopé par des sels de Cd(II) et Ni(II). Utilisé sous forme de mousse, avec des facteurs de qualité allant de 90 à 99 %, un surfactant à 166 CMC s'est révélé plus efficace que la solution seule de 19 et 34 % pour l'extraction respective du Cd et du Ni, grâce à un balayage plus uniforme du milieu par la mousse.

En conclusion, pour les contaminants en phase pure ou adsorbée, volatils ou faiblement volatils, l'utilisation de mousses a significativement amélioré l'efficacité de récupération en comparaison de sa solution correspondante ou d'eau, avec des pressions compatibles avec le terrain. Indépendamment de la perméabilité et de l'anisotropie des milieux, la mousse préfabriquée ou injectée en SAG, avec des facteurs

de qualité variés, a permis un balayage plus uniforme grâce à sa faible densité et forte viscosité.

2.4.6.6 Stratégie de vectorisation de réactifs

Cette thèse concerne l'utilisation des mousses pour la délivrance homogène et uniformes de réactifs, notamment d'oxydant dans les sols. Dans cette partie, nous allons donc détailler la littérature sur cette utilisation des mousses.

Rothmel (1998) a rapporté l'injection de bactéries pour la remédiation en colonne de sables contaminés par du TCE. Il a comparé l'utilisation d'eau, de solutions de surfactant et de leurs mousses d'aphrons, sur l'efficacité du traitement par bio-augmentation après un lavage des sols contaminés. Le pourcentage de migration des bactéries le long de la colonne a suivi l'ordre : eau (29%) > solution de surfactant (62%) > mousse (85%) indiquant un nombre capillaire croissant du fluide vecteur.

Hirasaki (2005) a évalué l'utilisation de mousse pour la délivrance améliorée de dihydrogène dans des aquifères contaminés par des solvants chlorés. Il s'agissait d'améliorer la bioremédiation *in situ* par déchloration microbienne, en utilisant les mousses pour un contact amélioré entre les aquifères contaminés et ce donneur d'électrons. Le but était notamment de pallier la difficulté de maintenir H₂ dans la strate contaminée. Grâce à sa viscosité, la mousse a été choisie pour élargir le rayon de distribution du gaz en zone saturée. Les résultats montrent que dans les conditions choisies, certaines souches microbiennes ont été altérées. Les auteurs en ont conclu que la biodégradation complète du TCE n'était pas possible dans la mousse. Des essais de propagation de mousses en bac 3D et en pilotes ont été réalisés pour estimer l'effet de la mousse sur la distribution de H₂. Ces essais ont permis de montrer que le gaz injecté sous forme de mousse se distribue plus largement dans le sol et de façon plus dense.

Cette idée a été poursuivie dans notre équipe, en se penchant sur la comparaison du transfert de H₂ dans la nappe d'un modèle d'aquifère stratifié en cellule 2D ayant des perméabilités de $9,2 \cdot 10^{-10}$ et $5,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$. Ce dispositif a été utilisé comme modèle d'un aquifère pollué par un panache de polluants chlorés, dans le cadre du projet SILPHES. Non seulement H₂ a pu être positionné dans la couche inférieure la plus impactée, mais en outre, sa fraction libérée dans la nappe et sa rémanence dans le milieu ont été significativement améliorées. Enfin, comme l'a montré l'équipe d'Attéia, la mousse entrave la circulation d'eau à travers la zone à traiter, ce qui peut réduire la mobilisation du contaminant dans les eaux souterraines (Portois *et al.*, 2018).

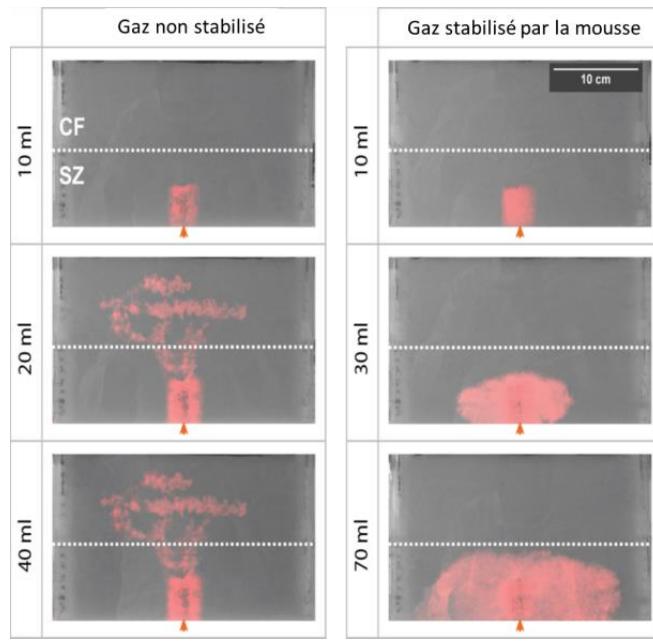


Figure 50 : Images de la propagation de H_2 non stabilisé et stabilisé par la mousse en cellule 2D. CF : frange capillaire. SZ : zone saturée (Maire *et al.*, 2018b).

L'utilisation de micro poudre de fer ayant une taille de $10 \mu\text{m}$ a été rapportée comme traceur pour observer les propriétés et la propagation de mousse en cellule 2D (Tsai *et al.*, 2009). Deux milieux ont été étudiés : d'une part un milieu isotrope constitué d'un sable ayant une taille moyenne de $0,73 \text{ mm}$ et, d'autre part, un milieu anisotrope avec la présence de blocs imperméables d'argile. Pour les deux configurations, la mousse s'est propagée dans l'ensemble de la cellule, mais les concentrations les plus élevées de fer ont été observées au niveau du point d'injection à cause de l'effet tamis des sables.

Shen (2011) a étudié l'utilisation de mousse préfabriquée pour le transport de microsphères de polystyrènes de $0,1$ et $1 \mu\text{m}$ dans des colonnes constituées de sables insaturés ($0,22\text{--}0,45$; $0,80\text{--}1,25 \text{ mm}$). Les fractions des microsphères qui traversent la colonne ont été comparées pour l'eau, une solution de surfactant et sa mousse pour deux sables ayant des diamètres moyens de $0,23$ et 1 mm . Seulement 46% des particules ont été transportées par l'eau. Pour les deux concentrations de surfactants testés ($0,5$ et 1%), l'utilisation de mousse a significativement améliorée le transport des microsphères ($\sim 90\%$) par rapport à l'eau en réduisant les tensions interfaciales et en améliorant le balayage du milieu.

Des résultats semblables ont été obtenus par Ding (2013) qui a étudié l'utilisation de mousse préfabriquée pour la délivrance de NZVI, ayant une taille de 109 nm , en colonne dans des sables insaturés de granulométries différentes ($0,22\text{--}0,45$; $0,45\text{--}0,6$; $0,8\text{--}1,25 \text{ mm}$). La fraction de fer retrouvée qui a traversé la colonne était plus élevée lorsque la mousse a été utilisée comme fluide vecteur plutôt que la solution de surfactant ou de l'eau pure. Le bénéfice des mousses a été marqué dans les sables fins

et grossiers avec une amélioration de la récupération de 48 et 31%, respectivement par rapport à la solution de surfactant. La distribution du fer dans la colonne a montré une diminution exponentielle de la concentration avec la distance par rapport au point d'injection. Pour le sable grossier, la mousse a permis de chasser le fer 5 fois plus loin par rapport à sa solution.

Su (2015, 2014) a étudié la délivrance de NZVI transportées par l'eau, une solution de SDS, et sous la forme de mousse dans des sables insaturés, ayant des tailles allant de 0,5 à 0,9 mm, en colonne et en cellule 2D. En colonne et pour une concentration en surfactant de 4 CMC, le transport du fer a été considérablement amélioré par la mousse d'autant plus que le sable est fin. Des cartographies de distribution du fer dans la cellule 2D ont été réalisées en fonction du fluide d'injection comme montré dans la Figure 51.

Dans l'eau, les particules de fer s'agrègent et se séparent de la solution en se déposant au niveau du point d'injection. Ce problème a été partiellement levé en présence de surfactant. Cependant, pour les deux liquides, la propagation a été non uniforme du fait d'effets gravitaires importants. En revanche, la mousse a considérablement amélioré le transport. Elle a permis de distribuer le fer dans toutes les directions, de façon homogène, grâce à sa forte viscosité et à sa mobilité contrôlée par la pression d'injection. Le Tableau 7 rapporte les distances de propagation latérales et verticales en 2D obtenus pour les trois fluides de vectorisation du NZVI.

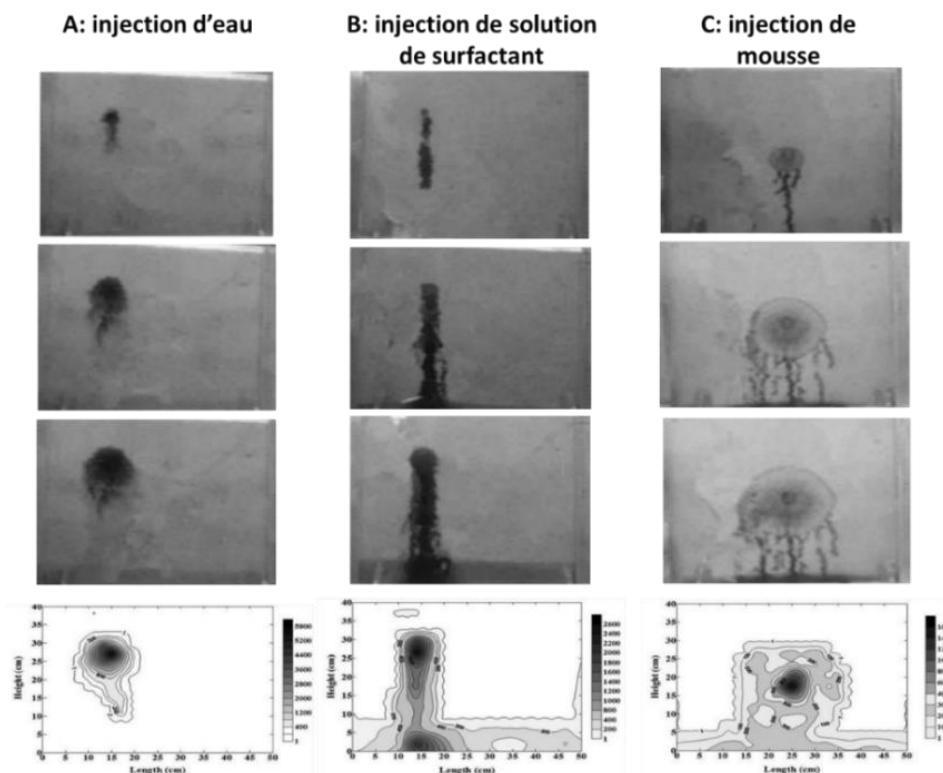


Figure 51 : Photographies de la distribution de NZVI avec différents fluides aqueux (adapté de Su *et al.*, 2015).

Tableau 7 : Distances de propagation latérales et verticales autour du puits d'injection en fonction des fluides utilisés de NZVI (Su *et al.*, 2015).

Fluide de vectorisation du fer	Distance latérale (cm)		Distance verticale (cm)	
	Gauche	Droite	Haut	Bas
Eau	9	7	8	20
Solution de surfactant (1 CMC)	5	7	8	20
Mousse (1 CMC)	12	13	13	17

De même, Shi (2018) a étudié la délivrance de NZVI ayant des tailles allant de 20 à 80 nm transportées par l'eau, différentes solutions de surfactants et sous la forme de mousse pour la remédiation de sables fins et grossier en colonne contaminés par le DDT. En utilisant l'eau pure, les NZVI sont retenues au niveau du point d'injection, en accord avec d'autres observations (Srirattana *et al.*, 2017; Su *et al.*, 2015, 2014). Pour les deux milieux, la fraction de NZVI qui a traversé la colonne était respectivement de 30 et 65% pour la solution de surfactant et pour la mousse correspondante, grâce à un meilleur balayage du milieu. La Figure 52 montre les contributions respectives de l'abaissement des tensions interfaciales et de l'augmentation de la viscosité pour le fluide transportant le NZVI. L'utilisation de mousse a amélioré le taux d'élimination du DDT qui a augmenté respectivement de 26 à 60% pour le sable fin et de 59 à 77% pour le sable grossier par rapport à la solution de surfactant.

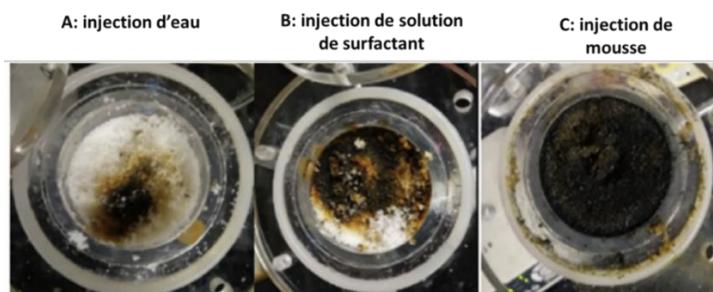


Figure 52 : Vues de dessus de colonnes après l'injection de NZVI transporté par différents fluides (Shi *et al.*, 2018).

Zhong (2009, 2010, 2011) a étudié les mousses pour la délivrance du sulfure de calcium, CaS, pour immobiliser du Cr(VI) et du ⁹⁹Tc dans des sols et des sédiments insaturés en colonne. 95% du Cr(VI) a été mobilisé lors de l'injection de 2 PV de solution de CaS. Lorsque le CaS a été injecté sous forme de mousse, la quantité de chrome mobilisée par lixiviation a été réduite de 38% grâce à un meilleur balayage du milieu, conduisant à un meilleur contact entre le CaS et le Cr(VI). Les mêmes résultats ont été obtenus pour le ⁹⁹Tc. Après l'injection de 2,5 PV, seulement 32% a été mobilisé avec la mousse contre 91% par l'eau.

Par ailleurs, la distribution de phosphate de sodium a été comparé en cellule 2D présentant un contraste de perméabilité. Le dosage du phosphate dans la cellule montre que sa distribution été considérablement améliorée par la mousse surtout dans la zone de forte perméabilité où l'eau n'a pas pu circuler lors des infiltrations.

Ensuite, l'efficacité d'élimination du TCE a été comparée dans ce milieu contrasté. Les auteurs rapportent que, dans les milieux de faibles perméabilités, les mousses et les solutions de polymères ont permis d'éliminer deux fois plus de TCE que l'eau, ce qui est expliqué par un meilleur balayage par ces fluides visqueux.

Enfin, les auteurs montrent l'intérêt d'utiliser les mousses pour augmenter le rayon d'influence des réactifs injectés, en accord avec Su (2015). Ils rapportent que, lors du transport avec la mousse, la distance de propagation latérale du bleu de Coomassie était 3 fois plus grande qu'avec l'eau, avec une accumulation très faible de liquide au fond de la cellule comme le montre la Figure 53. Des observations similaires ont été rapportées par Zhao (2016).

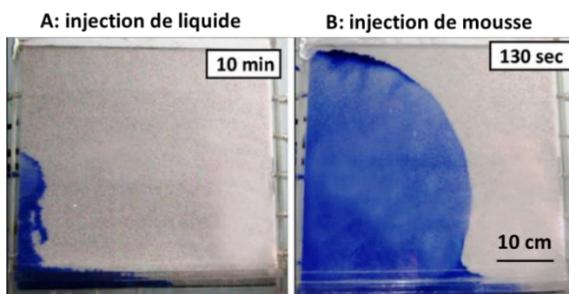


Figure 53 : Photographies montrant la distribution du bleu de Coomassie par deux fluides (Zhong *et al.*, 2011).

Dans notre équipe, Samaleh Idriss Ahmed compare l'utilisation de mousse et de solutions de polymères pour améliorer la délivrance de réactifs dissous et particulaires, afin de réaliser la stabilisation *in situ* du Hg(II) en zone insaturée.

À partir de 2018, nos travaux concernant la délivrance de réactifs d'oxydation par les mousses commencent à être publiés. Ils sont présentés dans les chapitres 4 et 5.

En conclusion, la vectorisation de réactifs de dégradation ou de stabilisation, solubles ou en suspensions, en milieux saturés ou insaturés, a été significativement améliorée par les mousses fortes par rapport aux solutions liquides. La perméabilité du milieu ainsi que la concentration des réactifs ont eu un faible effet sur leur transport par la mousse. Les concentrations de réactifs retrouvées dans le réseau aqueux formant la mousse sont les mêmes concentrations que celles retrouvées dans les solutions ayant été utilisées pour sa formation. En 2D, l'utilisation de mousse a permis de s'affranchir des effets gravitaires et d'augmenter les distances de propagations latérales des réactifs injectés. L'amélioration considérable du transport des réactifs avec la mousse est expliquée par la réduction des tensions interfaciales, l'augmentation de la viscosité, et donc, par l'élévation du nombre capillaire.

Résumé :

Cette synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence les difficultés liées aux traitements *in situ* des SSP par les technologies classiques, en particulier en zone insaturée. D'une part, elles sont liées à la faible disponibilité et à la récalcitrante des hydrocarbures, notamment des HAP, généralement fortement adsorbés dans les sols et très stables. D'autre part, aux chemins préférentiels, notamment à cause des écoulements gravitaire en zone insaturée perméable, qu'empreinte les fluides de remédiation conventionnels. L'oxydation chimique *in situ* peut constituer une technologie de traitement efficace si l'oxydant est distribué de manière homogène pour garantir un bon contact avec le polluant, et si l'oxydation est rémanente et relativement sélective. Des améliorations significatives ont été obtenus sur la disponibilité des polluants par le biais de la S-ISCO et de la T-ISCO. Par ailleurs, le développement de nouveaux fluides aux nombres capillaires élevés a permis d'améliorer le balayage des milieux et la distribution de réactifs, notamment dans la gamme de 1 à 200 D. Pour atteindre l'ensemble de ces objectifs, il apparaît encore nécessaire de développer de nouvelles méthodes de délivrance d'oxydants en zone insaturée contaminée.

Les mousses sont des fluides biphasiques prometteurs pour la délivrance homogène de réactifs dans des milieux insaturés et contrastés, compte tenu de leur faible densité et de leurs propriétés rhéologiques particulières.

Les objectifs de cette thèse ont été de développer et évaluer une nouvelle méthode de distribution d'oxydant à base de mousse pour :

- s'affranchir des effets gravitaires et divers contrastes dans le matériau pollué,
- distribuer de manière homogène et isotrope les réactifs dans le milieu,
- rendre compatible la présence de surfactant et d'oxydant,
- obtenir une oxydation plus sélective des polluants,
- obtenir un contact rémanent entre polluant et oxydant.

La démarche suivie est résumée par la Figure 54.

Étude de la délivrance homogène d'oxydants pour la dégradation d'hydrocarbures en zone insaturée



Optimisation des conditions d'oxydation chimique en solution en présence de surfactant

1) Oxydation du phénanthrène comme modèle des HAP présents dans les goudrons

Étude cinétique en réacteur fermé :
Effets des différents paramètres physicochimiques :
- Nature et concentration de surfactants
- Concentration du persulfate
- Température

Mécanismes d'oxydation et effets des différents paramètres sur la sélectivité de l'oxydation des HAP
Choix des conditions optimales :
- Température ambiante
- Concentration en surfactant ~ CMC
- Identification des métabolites de dégradation du phénanthrène

2) Oxydation d'un mélange complexe de HAP sous forme de goudron en solution micellaire et biodégradabilité

Étude cinétique en réacteur fermé de dégradation des HAP de 2 à 5 cycles

- Augmentation légère de la constante de vitesse avec la masse moléculaire des HAP
- Diminution de la biodégradabilité en rapport avec la toxicité des métabolites

Développement d'une méthode à base de mousse de surfactant pour la délivrance uniforme de solutions oxydantes en milieux contrastés insaturés

1) Mise au point et compréhension des mécanismes

Comparaison de la délivrance de réactifs en solution sous forme directe et avec la mousse

Méthode d'injection séquencée de mousse et de solutions :
- Compréhension du mécanisme de distribution,
- Délivrance isotrope de réactifs,
- Contrôle du contact réactif/surfactant
- Effets des contrastes (perméabilité/contamination)
- Rémanence du contact réactif/polluant

2) Comparaison de la méthode avec les méthodes traditionnelles

Comparaison de la distribution du persulfate avec les méthodes ISCO et S-ISCO

- Distribution isotrope du persulfate avec la mousse
- Importance relative des forces capillaires et visqueuses

Oxydation comparée de sols contaminés par des hydrocarbures

Cinétiques de dégradation des constituants :
- Méthodes traditionnelles vs. méthode développée
- Effet du rapport stoechiométrique persulfate/polluant

En présence de mousse :
- Réduction des effets délétères du surfactant sur l'oxydation
- Sélectivité d'oxydation élevée
- Diminution importante de la toxicité des métabolites formés

Figure 54 : Méthodologie suivie dans le cadre de ce travail.

Chapitre III. Dégradation de HAP par le persulfate en présence de surfactant

Ce chapitre est construit autour de la publication suivante : Bouzid, I., Maire, J., Brunol, E., Caradec, S. et Fatin-Rouge, N. (2017). Compatibility of surfactants with activated-persulfate for the selective oxidation of PAH in groundwater remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, p. 6098-6106.

DOI:10.1016/j.jece.2017.11.038.

Introduction:

Dans le cadre de notre travail, la première étape a consisté à étudier l'oxydation chimique de HAP en solution en présence de surfactant. L'objectif de cette partie est d'optimiser les conditions d'oxydation en réacteurs fermés, afin de préparer le couplage entre l'injection de mousse et l'oxydation chimique *in situ*. Ces expériences ont pour but d'appréhender l'influence des différents paramètres physicochimiques sur les cinétiques réactionnelles et sur la sélectivité d'oxydation des HAP. L'oxydant choisi pour mener cette étude est le persulfate de sodium, oxydant rémanant qui s'adapte à la cinétique de désorption lente des HAP. Lorsqu'il est activé, le persulfate produit les radicaux sulfates et hydroxyles qui ont respectivement des potentiels standard rédox élevés de 2.6 et 2.86 V/ESH. De plus, les radicaux sulfates sont plus sélectifs que les radicaux hydroxyles de l'oxydation des molécules aromatiques ciblées dans cette étude. Le permanganate a été écarté à cause de la production de MnO₂ qui risque de réduire la perméabilité du sol.

Dans un premier temps, une étude cinétique simplifiée en présence de surfactant a été menée avec le phénanthrène, choisi comme modèle des HAP présents dans les goudrons. Le phénanthrène a été sélectionné en raison de sa solubilité modérée et de sa facilité de détection par spectroscopie UV-visible. Pour étudier les mécanismes réactionnels entre les radicaux sulfates et les HAP, le persulfate a été activé par la chaleur, compte tenu de la simplicité de mise en œuvre de cette méthode d'activation. Trois surfactants de nature différentes (anionique, zwitterioniques et non-ionique) possèdant le même fragment hydrophobe ont été choisi pour mener ces essais comparatifs pour appréhender l'effet du fragment hydrophile des surfactants sur la sélectivité d'oxydation des HAP. Une étude cinétique complète de la dégradation du phénanthrène, du surfactant et du persulfate a été effectuée. Les différents paramètres physicochimiques ont été variés pour étudier leur influence sur la sélectivité d'oxydation du phénanthrène: la température (0 – 70°C), la concentration du persulfate (13.2 – 168 mM) et la concentration du surfactant (0 – 2.5%). Une fois

les conditions optimales sélectionnées, les métabolites de dégradation du phénanthrène ont été identifiés.

Dans un second temps, nous avons réalisé l'oxydation d'un mélange complexe d'hydrocarbures à partir d'un goudron sidérurgique en solution micellaire, pour généraliser les observations et pour se rapprocher des conditions réelles. La même étude cinétique réalisée pour le phénanthrène a été menée pour la dégradation des HAP de 2 à 5 cycles. L'effet de la masse moléculaire des HAP sur la constante de vitesse de dégradation, ainsi que la biodégradabilité après traitement ont été étudiés.

Ces investigations devraient nous permettre de mieux mettre en œuvre la méthode d'injection à base de mousse de surfactant, pour améliorer l'oxydation des hydrocarbures dans les sols et de mieux contrôler la distribution de la solution oxydante en zone insaturée.

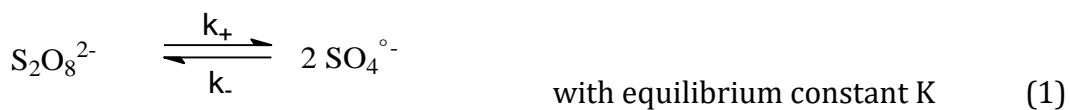
Compatibility of surfactants with activated-persulfate for the selective oxidation of PAH in groundwater remediation

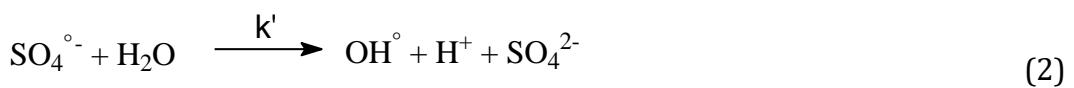
Abstract:

Surfactants foam technology can improve the *in situ* remediation of hydrophobic organic contaminants by enhancing their solubility and the delivery of remediation chemicals. However, the presence of surfactants may impair the effectiveness of the selective oxidation of those contaminants. To tackle the issue, kinetics and selectivity of phenanthrene (PHE) oxidation in aqueous suspensions and its affecting factors including surfactant concentration (C_s) and nature, temperature and persulfate (PS) concentration were studied. Significant differences in selectivity were observed between surfactants, reflecting Coulomb interactions with the anionic oxidizers. Lauryl Betaine (LB) stood out as the most compatible surfactant for PHE oxidation in presence of thermally activated PS. However, for PHE oxidation selectivity still dropped from 160 to 0.7 in the absence of LB and at 200 times its critical micellar concentration (CMC), respectively. Raising the reaction temperature accelerated significantly the PHE degradation. However, the selectivity for PHE degradation was minimal at 40°C, because of temperature-dependence of the CMC. Reaction by-products including phenanthrenequinone, diphenyl dicarboxylic acid and phthalic acid were observed. The degradation kinetics of 2-5 rings polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) was monitored in presence of micelles of LB. It revealed a slight increase of the rate constant with the molecular size. Oxidizer accessibility to protected PAH increases with the latter.

1. Introduction

Coal tars and creosote are viscous hazardous hydrocarbons produced as a waste from gas and steelworks plants or used in wood preservation treatments (Milne *et al.*, 1986; USEPA, 1990). These materials are of major environmental concern, since they contain many hazardous substances among which polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), classified priority pollutants, are the most representative (Birak and Miller, 2009). These hydrophobic hydrocarbons feed long term pollutions in aquifers. Their removal either in the form of free phase or in the adsorbed state is challenging because of their hydrophobicity and their slow desorption (Humel *et al.*, 2017; Peng *et al.*, 2016). The use of *in situ* treatment of subsurface pollutions is growing, either for preservation of site activity, or because of the reduced accessibility to polluted zones and to reduce costs and risks of emissions when rehabilitation does not urge. Heavy PAH are especially difficult to degrade, either biologically or chemically because of their low availability and chemical stability (Lemaire *et al.*, 2013b). Existing techniques for *in situ* remediation of hydrocarbons-contaminated soils have their limitations. Bioremediation is limited by the pollutant availability and is effective for 2 to 4 rings PAH (Sakulthaew *et al.*, 2014). Phytoremediation may take up to several years to remediate a contaminated site (Ghosh and Singh, 2005). Thermal remediation needs high investment costs (Vidonish *et al.*, 2016). PAH extraction from soils using organic solvents or surfactants (Lau *et al.*, 2014) is poorly used because of costs, risks and low efficiency. Chemical oxidation requires powerful oxidizers; however, highly reactive oxidants are less considered, because of their low selectivity and the risks during implementation (US EPA, 2004). One of the main limitations of *in situ* chemical oxidation (ISCO), that especially holds for PAH, is to fit the oxidizer reactivity to the slow desorption kinetics of contaminants from the soil material (Dugan *et al.*, 2010; Johnson *et al.*, 2008). Permanganate and persulfate (PS) are two oxidizers whose persistence matches quite well the slow desorption kinetics of PAH. However, the use of permanganate has several downsides, among which its low standard redox potential towards that of PAH and the strong decrease in soil permeability created by MnO₂ deposits (US EPA, 2004). In contrast, the standard redox potential of PS (2.01 V/SHE) is similar to those of most PAH. Moreover, it was shown that PS and its final product, sulfate, have low impacts on soil microorganisms (Tsitonaki *et al.*, 2008). Several methods exist to activate PS. Thermal activation is among the simplest and the most effective methods for the degradation of adsorbed PAH (Peng *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2013). When heated, PS produces the very reactive sulfate (see eq. 1) and hydroxyl (see eq. 2) radicals of high standard redox potentials (2.6 and 2.86 V/SHE respectively) (US EPA, 2004).





In contrast to the highly reactive OH° , the sulfate radical (RS) is more selective towards oxidation of aromatic molecules (Cheng *et al.*, 2017; Liang and Su, 2009b; Long *et al.*, 2013). It may remove one electron from the benzene ring to make the cyclohexadienyl radical. This selectivity makes it less scavenged by natural organic matter (NOM) and thus more efficient for the degradation of aromatic contaminants.

Unfortunately, the efficiency of ISCO is limited by the availability of hydrocarbons in the aqueous phase. One benefit of heating for PS activation is to enhance the aqueous availability of sorbed hydrocarbons and coupling ISCO with heating has already shown advantages (Ranc *et al.*, 2017; Waldemer *et al.*, 2007). Another method to enhance hydrocarbons desorption and dissolution in water is the use of surfactants. This method called S-ISCO has been investigated during the last decade (Dahal *et al.*, 2016b; Dugan *et al.*, 2010; Li, 2004; Wang *et al.*, 2013). It displayed faster degradation of sorbed contaminants and nonaqueous phase liquids.

The amount of oxidizers used is limited by their cost and detrimental side-effects on soil properties. Because of these limitations, full mineralization of contaminants does not seem relevant. Thus, the interest of a PAH selective oxidation before a biological treatment is acknowledged for decades (Kornmüller *et al.*, 1997). Moreover, hydrocarbon oxidation makes tension-active by-products that enhance contaminant (bio)availability (Gryzenia *et al.*, 2009; Ndjou'ou and Cassidy, 2006).

Another difficulty of ISCO is to ensure large dispersion of reactants and good contact with contaminants in the subsoil, which is heterogeneous by nature (Deng *et al.*, 2015; US EPA, 2004). Various soil-mixing tools appeared in recent years, but their implementation and their cost still restrain their use. Wells remain a safe bet. Surfactant foam technology could improve their performance. In contrast to solutions, strong surfactant foams propagate more homogeneously in grounds, since they are less affected by gravity and permeability contrasts (Khatib *et al.*, 1988). They have been used for decades for enhanced oil recovery (EOR) and more recently, they are in development for *in situ* remediation (Maire *et al.*, 2018c, 2015; Maire and Fatin-Rouge, 2017; Szafranski *et al.*, 1998).

However, the use of foams in ISCO raises several difficulties that must be overcome. First, the chemical compatibility of the oxidizer with the surfactant is required. Indeed, it was observed that PS degradation was faster in presence of organic matter; however, this is not systematic and it depends on the nature of the molecules (Liang and Su, 2009b). A recent study suggests that the degradation rate of PS in presence of anionic surfactants would be lower than with nonionic ones, because of repulsive interactions between anionic species (Wang *et al.*, 2017). Second and most important, the selective oxidation of the contaminant must be targeted (Dugan *et al.*, 2010). Indeed, considering the aqueous phase, where the oxidation happens, both

contaminants and surfactants exist in dissolved and micellar states. The oxidant can react with these fractions in different proportions and surfactant micelles can hamper the contact between contaminant and oxidizer (An *et al.*, 2002; Mousset *et al.*, 2014b; Trellu *et al.*, 2017). To the best of our knowledge, there is still no systematic work reporting the effects of all physicochemical parameters influencing the selective degradation of PAH.

The aim of this work is to prepare coupling of foam injection and ISCO to distribute PS homogeneously and initiate selective PAH oxidation. Thermal activation was used to study the reaction mechanisms between RS and targeted contaminants because of its simplicity. A simplified model of oxidation in solution was adopted to better understand the influence of physicochemical parameters (nature and concentration of surfactant, concentration of oxidizer and temperature) on the selectivity of the PAH oxidation. First, phenanthrene (PHE) was studied as a model contaminant. The main by-products were characterized by their chemical structure and (bio)recalcitrance. Then, kinetic results were compared with those obtained from a coal tar to generalize the observations from two to five rings PAH.

2. Material and methods

2.1. Chemicals

PHE (98%, analytical grade, Sigma–Aldrich) was used as a model PAH. A liquid coal tar ($d: 1.15 \pm 0.06$, water content: 0.035%w, TPH(C5-C9): 56.4%w with BTEX: 0.3%w, TPH(C10-C40): 42.3%w with PAH > 22.1%w, for details see Table SM1) collected from a former steelwork industry was also used in this study to provide a real source of PAH contamination. Sodium persulfate (PS, >96%, Fisher Scientific) was used as the oxidizer. Three surfactants with linear hydrophobic moiety and different hydrophilic heads were studied: sodium dodecylsulfate (SDS, C12 anionic, biodegradable CMC=0.24% (Holmberg K. 2002), purity >95%, KAO Corporation), lauryl betaine (LB, C12 zwitterionic, biodegradable, CMC=0.0125% (measured with the pendant drop method (Daerr and Mogne, 2016))), neodol 25-7 (NEO, C12-C15 7 EO nonionic, CMC=0.0016% (data from supplier), Shell Chemicals).

Analytical reagents were: Chloroform (99%) provided by Acros Organics. Dichloromethane (>99%, reagent grade), hydrochloric acid (37%), iodide and potassium iodide (99.9%) from Fisher, alizarinesulfonic acid from MERCK and methanol (99.9%) from Alfa Aesar. All solutions were prepared with de-ionised water.

2.2. Solubilization experiments

All solubilization experiments of PHE in surfactant solutions were carried out at room temperature in 10 mL capped flasks. PHE was introduced in excess in each flask. These flasks were coated with PHE by adding an aliquot of methanol containing PHE, and then solvent was evaporated. Subsequently, flasks were filled with 10 mL of surfactant solutions at concentrations above and under their CMC-value. The vials were then agitated using an orbital shaker at 300 rpm over a 4-d. period. Finally, the PHE concentration in aqueous phase was determined by the UV-vis spectrometric method described below.

The molar solubilization ratio (MSR) is characterized as the number of moles of a compound solubilized by one mole of micellized surfactant (Edwards *et al.*, 1991) and is calculated as:

$$MSR = \frac{S_{app} - S_{CMC}}{C_s - CMC} \quad (3)$$

where S_{app} is the apparent molar solubility of the compound at a surfactant concentration (C_s) greater than the CMC-value and S_{CMC} is its apparent solubility at the CMC-value.

The micelle-water partition coefficient K_m is a parameter that quantifies the distribution of a compound between the micellar phase and the aqueous phase (Edwards *et al.*, 1991) :

$$K_m = \frac{X_m}{X_a} \quad (4)$$

where X_m and X_a are the mole fractions of the organic molecule in the micellar pseudo-phase and in the aqueous phase, respectively. X_m and X_a can be calculated using the following eqs (Edwards *et al.*, 1991):

$$X_m = \frac{MSR}{1 + MSR} \quad (5)$$

$$X_a = S_{CMC} \times \overline{\overline{V_w}} \quad (6)$$

where $\overline{\overline{V_w}}$ is the molar volume of water.

2.3. Degradation experiments and kinetics

PHE was chosen as a representative PAH due to its moderate solubility in water, its ease of detection using UV-vis spectrometry and its low volatility. A known amount of PHE (1.12 mM) was dissolved in the surfactant solutions (C_s ranging from 0.1 to 2.5%w) in 250 ml capped brown glass bottles. When the PHE did not completely

dissolve, the suspensions were filtered through Whatman paper. Heat-activated PS oxidation of PAH was performed in a thermostated water bath (Polystat, Bioblock Scientific) at the desired temperature (20-70°C). When temperature was reached, specific volumes of a PS stock solution were added to achieve the final oxidant concentration (13.2-168 mM) to get pseudo-first order conditions for kinetic experiments. No buffer was used to avoid side reactions with the oxidizing agents and because PS degradation kinetics are not influenced by the pH-value within the range 3-12 (Johnson *et al.*, 2008). Reaction aliquots were periodically withdrawn and PHE, PS and surfactant concentrations were measured immediately after the reaction was stopped by putting them in an ice bath. Comparative experiments were prepared by mixing 60 mg of the coal tar sample with 150 ml of 1.12%w LB solution (1 d. at 450 rpm). The solutions were filtered to remove undissolved tar. Oxidation and analytical procedures were the same as those performed for PHE solutions. Experiments were replicated at least two-times and average values are reported. When kinetic signals followed a pseudo-first-order rate law and values of k_{obs} were obtained by nonlinear curve fitting of absorbance vs. time using an exponential function, except for PHE at 20°C where an autocatalytic behaviour was observed. For PAH degradation, the process was multi-steps since several stable metabolites were detected; however, the rate-constant for the first degradation step is only reported here.

Selectivity of the oxidation was calculated as follows: $k_{obs,PHE}/k_{obs,S}$ where $k_{obs,PHE}$ and $k_{obs,S}$ are the rate constants for PHE and surfactant degradation, respectively. It illustrates the preferential degradation of PHE over surfactant.

2.4. GC-MS analysis of PHE and metabolites

Prior to GS-MS analysis, PHE was extracted using liquid-liquid extraction (60 ml sample, 10 ml CH_2Cl_2 , few drops of concentrated HCl. Organic phases were collected in 80 ml glass bottles with Teflon caps and a second extraction of the aqueous phase was performed again. The extracts were combined, cleaned with 10 ml of acid water and then dried with anhydrous MgSO_4 . Extracts were then analysed by GC/MS (Perkin Elmer Clarus 580 GC, Clarus SQ 8S MS, PE-Elite-5ms capillary column, quantification range: 5-50 ppb).

Products of PHE oxidation were derivatized prior to GC/MS analysis to improve the detection of compounds containing functional groups using bis-trimethylsilyl-trifluoroacetamide (BSTFA, Techlab) with 1% chlorotrimethylsilane (CTMS). Oxidation by-products of PHE were then identified by full scan MS-analysis and comparison with the Turbomass (NIST) mass spectrum library.

A similar extraction procedure was performed for aqueous solutions contaminated with coal-tar. An analytical standard containing the 16 US-PAH in hexane (Dr Ehrenstorfer GmbH) was used for peak identification, calibration and quantification.

2.5. Biodegradability assays

The biodegradability was assessed through the ratio between Biochemical Oxygen Demand at 5 d. (BOD_5) and the COD. They were measured according to standards NF T 90-101 and NF EN 1899-1, respectively.

2.6. Other analytical methods

For solubility measurements in presence of surfactants, and PHE degradation kinetics, PHE concentrations were determined by spectrophotometric measurements (Analytik Jena SPECORD 250, scan 250-600 nm) at 297 nm considering that UV-vis spectra of PHE and its stable metabolites were very different (see § 3.2.3). Surfactant concentrations were determined by colorimetry (Rodier, 2005). SDS concentrations were measured using methylene blue and chloroform. I₂ (1%) and KI (2%) solutions were used for NEO, and alizarinsulfonic acid and chloroform for LB after acidification of the aqueous solution. Finally, PS concentrations were determined using the method described in (Liang *et al.*, 2008a).

3. Results and discussion

3.1. Surfactant selection for compatibility with oxidizer

A series of experiments was performed to assess the effects of surfactant nature on PHE solubilization and degradation kinetics.

3.1.1. Comparative solubilization of PHE by surfactants

The apparent solubilities of PHE were measured as a function of C_s ranging from 0 to 4-times the CMC-value. The values of PHE solubility observed in surfactant solutions increased with C_s above the CMC-value, showing PHE dissolution in the micellar phase. Values of MSR, X_m and log K_m of PHE in the three surfactant systems are given in Table 1. The value of X_a (12.6×10^{-8}) is the same for all the systems, since below the CMC-value the PHE solubility in water does not depend on the surfactant.

Table 1: Molar solubilization ratios and calculated parameters for PHE in various surfactant systems

Surfactant	SDS	LB	NEO
MSR	0.0307 ± 0.0010	0.0797 ± 0.0015	0.1646 ± 0.0016
X_m	0.03	0.07	0.14
Log K_m	5.37	5.74	6.04

The MSR values obtained are close to those reported for PHE in SDS and NEO solutions (Liang *et al.*, 2014b; Swe *et al.*, 2006; Tiehm, 1994). It was observed that the MSR, X_m and K_m values for the surfactants were in the order NEO > LB > SDS. These results agree with previous observations, stating that the order of solubilizing power for hydrocarbons in the inner core of micelles is as follows nonionics > cationics > anionics for surfactants with the same hydrophobic moiety (Tokiwa, 1968). The zwitterionic LB showed a middle capacity for PHE solubilisation, which may be explained by similarities observed between cationic and zwitterionic surfactants (Beber *et al.*, 2004; Ghosh *et al.*, 2000). The greater solubilization power of cationics compared to anionics with same hydrophobic moiety was attributed to their looser packing in micelles (Klevens, 1950; Schott, 1967). However, it was reported that π -electrons of polarizable hydrocarbons such as aromatic rings interact with the positively charged cationic micelles and may account for the solubilization of additional material (Rosen and Kunjappu, 2002). Besides, in non-ionic polyethyleneoxide surfactants such as NEO, aromatic rings such as benzene were shown to be also solubilized in the hydrophilic part of micelles (Nakagawa, 1967). The longer hydrophobic moiety of NEO is expected to cause either an increase in the diameter of the micelle, in the aggregation number and thus in the MSR. Those results are of importance to explain the compared reactivity of PHE in the three surfactant systems during oxidation.

3.1.2. Effects of surfactant systems and temperature on degradation kinetics

To better understand temperature effects on the degradation kinetics of PS, PHE and surfactants, a series of experiments was carried out between 20 and 70°C, considering the three surfactant systems with C_{S,0}=1.12%w.

3.1.2.1. Degradation kinetics

The degradation rate of PS was not affected by its initial concentration (see Fig. SM1). However, it increased strongly with temperature in the range 20 to 70°C. The

activation energy (E_a) for the thermal decomposition of PS in presence of different surfactant and PHE was calculated using the Arrhenius eq. (see Fig. SM2):

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (7)$$

where k is the rate constant, T is the absolute temperature, A is the pre-exponential factor and R is the gas constant. The average E_a value is $121 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($R^2=0.98$), in good agreement with those reported by Johnson et al. (2008), who observed that it is relatively insensitive to the presence of NOM (Johnson *et al.*, 2008).

The apparent rate constants for PHE and surfactants degradation (see Fig. 1 and Fig. SM3, respectively) increased with temperature as expected from the thermal decomposition of PS in more reactive species (Huang *et al.*, 2002a). However, there are some differences between surfactant systems. Indeed, it was observed that the higher the CMC-value for a surfactant system is, the higher the oxidation rates are. These observations can be interpreted by a higher reactivity of surfactants and PHE in the water phase, where the hydrophilic oxidants stand. In the water phase, the hydrophobic moiety of surfactant in the monomer state and dissolved PHE are more easily accessible to oxidants than in the protected environment of the micellar phase.

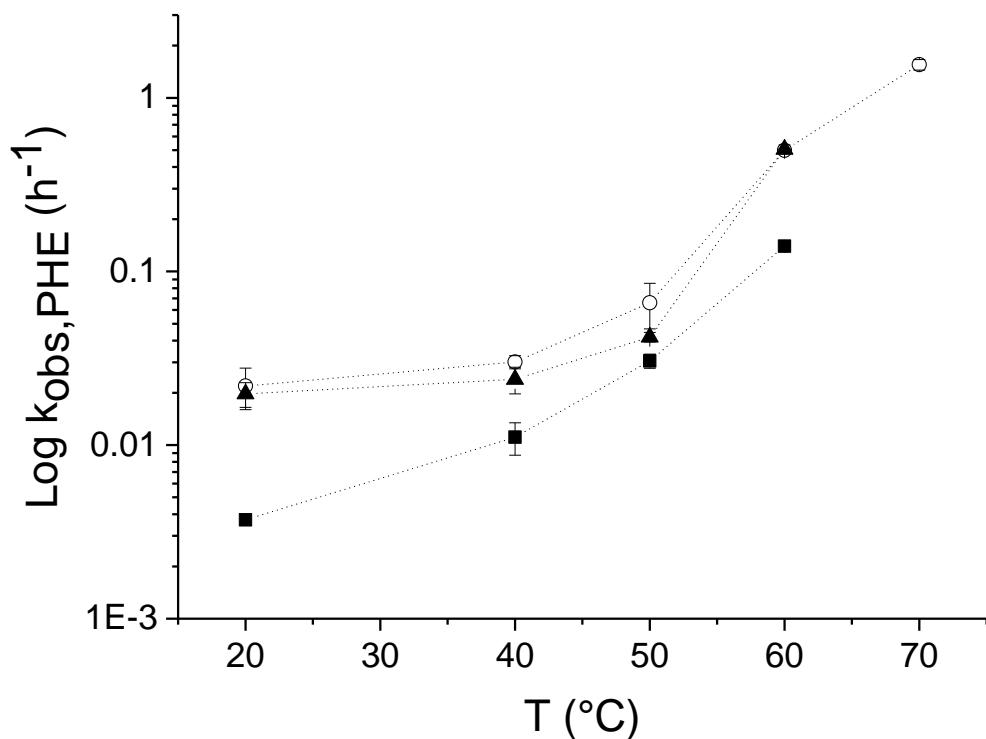


Fig. 1. Variation of the rate constant for PHE degradation by PS in presence of the selected surfactants at different temperatures. O: LB, ▲: SDS, ■: NEO. $C_{s,0}=1.12\%\text{w}$, $[PHE]_0=1.12 \text{ mM}$, $[PS]_0=22 \text{ mM}$.

It is noteworthy that the PHE oxidation rates were in the order LB \geq SDS > NEO for the three surfactant systems studied. The unexpected slight difference in PHE reactivity between LB and SDS can be explained as follows: on the one hand, the hydrophilic oxidants react preferentially with PHE dissolved in the water phase and reactivity should increase as X_m values decrease. On the other hand, the oxidizing agents may react with PHE in the micellar phase if they have some affinity for the latter. PS and RS anions have an affinity for micellar phases of cationic surfactants (Beber *et al.*, 2004; Profio *et al.*, 1998) (their partition coefficient between the micellar and the water phases obey to the Donan's Law). In the zwitterionic form, LB is able to attract the oxidizing anions in the inner core of micelles since its cationic moiety is situated within the molecular backbone. Moreover, here LB becomes cationic (Madunić-Čačić *et al.*, 2012) during the reaction since the pH-value decreases rapidly from about 6.5 to less than 4 (see Fig SM4). For the NEO system, the lower PHE reactivity is explained by the high X_m value and its lack of affinity for the anionic oxidizers. In that case, PHE stands mainly in the micelle core and is efficiently protected against oxidation by the palisade layer of micelles. Similar observations were reported for TCE degradation in micellar solutions with different charges (Li, 2004; Li and Hanlie, 2008).

3.1.2.2. Selectivity of the oxidation

The selectivity measurements of the PHE oxidation to those of surfactant are presented in Fig. 2 at different temperatures for the three surfactant systems.

The highest values were reached at room temperature when PS is not activated. Then, selectivity was lower at higher temperatures and a minimum was observed at approximately 40°C. The same trends were observed for the different surfactants, suggesting that selectivity of the oxidation is at least partly associated with the thermal decomposition of PS. This selectivity would be the result of the long persistence of PS with respect to the oxidizing radicals. Persulfate half-life calculated from our experimental data was found to be 60 days, while it is in the order of ms for oxidizing radicals (Johnson *et al.*, 2008). PS is a slow oxidizer when not activated and 35 days were needed for the complete disappearance of PHE in these conditions. In contrast, significant concentrations of radicals are produced above 40°C (Johnson *et al.*, 2008) and PHE oxidation was achieved within few h. Moreover, the raise of selectivity observed at $T > 40^\circ\text{C}$ suggests changes in the PHE-micelle interactions, leading to a less protecting environment against oxidation for PHE. Actually, the CMC are minimal around 20-25°C and 40-50°C for ionic and nonionic surfactants, respectively (Chauhan and Sharma, 2014; Chen *et al.*, 1998).

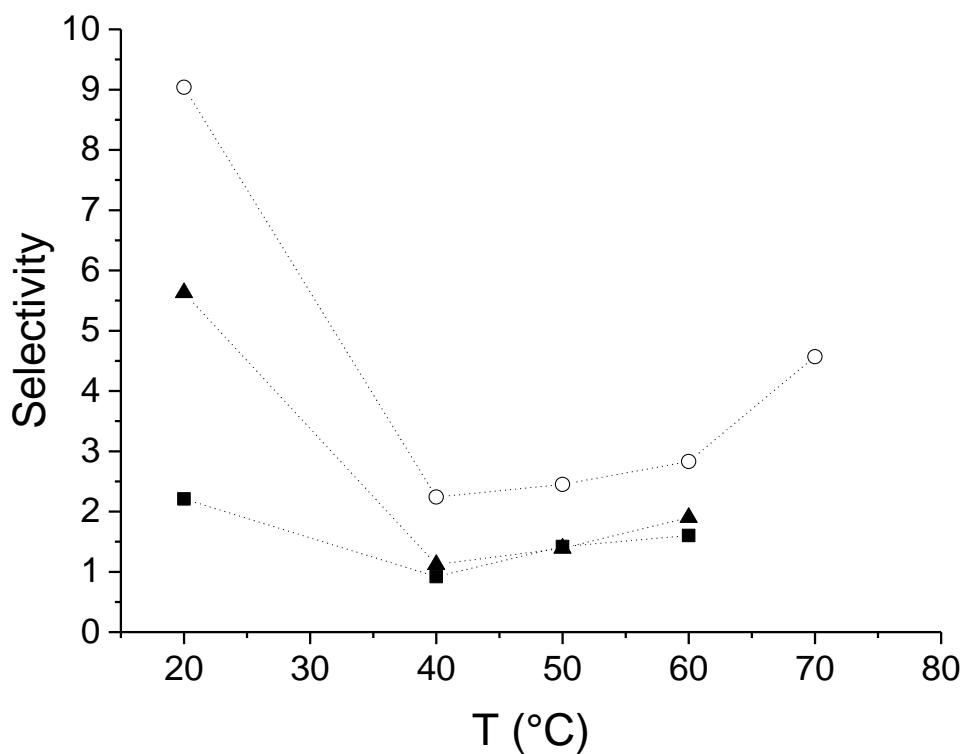


Fig. 2. Selectivity of PHE oxidation as a function of temperature for the three surfactant systems investigated. O: LB, ▲: SDS, ■: NEO. $C_{s,0}=1.12\%w$, $[PHE]_0=1.12\text{ mM}$, $[PS]_0=22\text{ mM}$.

As T increases above 40°C, the solubilization capacity of micellar phases decreases, whereas the dissolution capacity of hot water increases. Hence, the improvement in selectivity observed above 40°C is the result of an increasing PHE fraction in the water phase. The observed differences in selectivity of PHE oxidation for the three surfactant systems are explained as previously (see § 3.1.2.1). The use of non-activated PS may increase the selectivity for PHE oxidation more than twice (see Fig. 2) and offer a persistent action in the polluted soils at the expense of the fast pollutant mineralization. On the one hand, persistent oxidizers are needed to match the slow desorption of PAH from soil matrices, to avoid their repeated injections, costs and impacts on soil properties. On the other hand, oxidizing radicals react close to their production area, ensuring the mineralization of pollutants when present in excess. In the following, kinetic studies were performed using LB surfactant because it allowed the best oxidation selectivity. Temperature was fixed at 60°C for PHE oxidation for quicker reaction time.

3.2. Mechanism and selectivity of PHE oxidation in presence of LB

3.2.1. Effect of the initial PS concentration on PHE degradation rate

To better understand the mechanism of PHE degradation in presence of activated PS and LB, a series of experiments was carried out at 60°C in pseudo-first order conditions with initial PS concentrations in the range from 12.6 to 168 mM. The initial PHE and LB concentrations were 1.12 mM and 1.12%w, respectively. Variations of $k_{\text{obs},\text{PHE}}$ vs. the initial PS concentration are shown in Fig. 3. It was observed that the rate constant of PHE oxidation increased non-linearly with the initial PS concentration, in agreement with previous reports (Huang *et al.*, 2002b; Liang and Su, 2009b; Peng *et al.*, 2016; Satapanajaru and Chokejaroenrat, 2017).

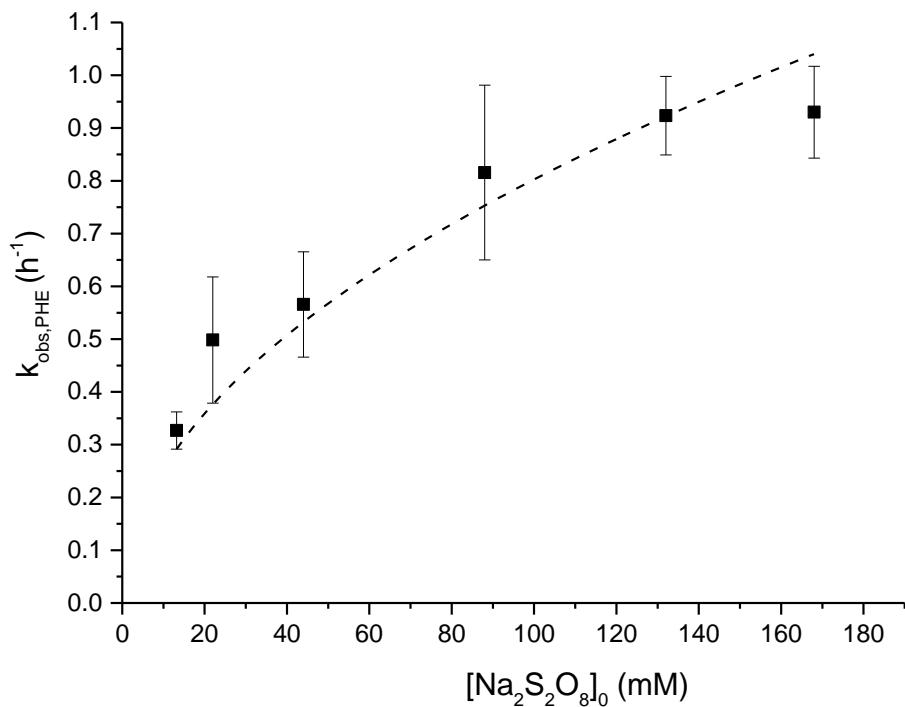
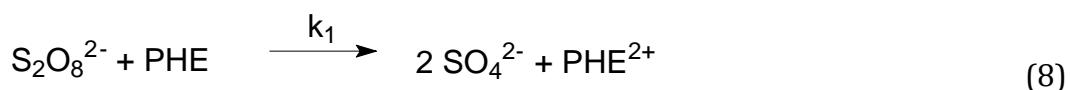


Fig. 3. Variation of the pseudo-first-order rate constant for PHE degradation with initial PS concentration at 60°C. C_{s,0}=1.12%w, [PHE]₀=1.12 mM.

This shows that at 60°C, PHE oxidation involves radicals obtained from the thermal decomposition of PS (eq. 1) and hydroxyl radicals (eq. 2) otherwise a linear relationship would be observed (Tan *et al.*, 2012). The observed trend is explained considering the following reactions:





Considering eqs 8-10, the rate law for PHE degradation can be written as follows:

$$-\frac{d[\text{PHE}]}{dt} = k_{\text{obs},\text{PHE}} [\text{PHE}] = (k_1 [\text{PS}] + k_2 [\text{RS}] + k_3 [\text{OH}^\circ]) [\text{PHE}] \quad (11)$$

Assuming steady-state conditions hold for RS° and OH° concentrations during the reaction, and considering eq.2, $k_{\text{obs},\text{PHE}}$ can be written as follows:

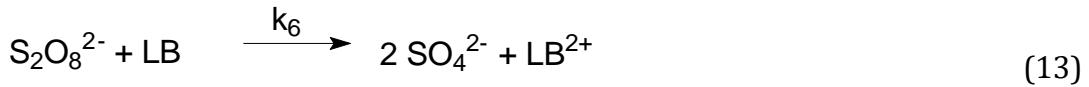
$$k_{\text{obs},\text{PHE}} = k_1 [\text{PS}] + k_2 \sqrt{K} \sqrt{[\text{PS}]} + \frac{k' k_2 \sqrt{K} [\text{H}_2\text{O}] \sqrt{[\text{PS}]}}{2k_+ [\text{PS}] - \frac{k_+}{\sqrt{K}} \sqrt{[\text{PS}]} - k' [\text{H}_2\text{O}]} \quad (12)$$

The complexity of eq.12 with multiple undetermined parameters and the few experimental data shown in Fig. 3, does not allow an accurate determination of all the parameters. The first and third terms on the right side of eq. 13 were neglected in the fitting process. In fact, the second term alone gave a coarse fitting of the experimental data and it is well known from literature that the first term is negligible at elevated temperature. By fitting the experimental data, we obtained that $k_2 \sqrt{K} = 0.08 \text{ h}^{-1} \text{ M}^{1/2}$. The value of K was calculated from literature ($K = 7.037 \times 10^{-14} \text{ M}$ (Liang *et al.*, 2008a; Neta *et al.*, 1988)). Considering this value, k_2 can be calculated as $k_2 = 1.0856 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$. This value agrees with the results reported for phenol and benzene (Liang and Su, 2009b; Neta and Zemel, 1977).

The selectivity of PHE oxidation seems to be independent of the initial PS concentration in the range studied (about 2.6, see Fig. SM5). Because of the intended strategy (using low PS concentrations), its initial concentration was set at 22 mM hereinafter.

3.2.2. Effect of surfactant concentration on PS self-degradation and selectivity of the PHE oxidation

It was reported that the self-degradation of PS may be influenced by the presence of e-donors in solution (Johnson *et al.*, 2008; Liang and Su, 2009b). Hence, the effect of the initial surfactant concentration on the degradation rate of PS was studied using a large excess of oxidizer. The apparent rate constant for PS degradation increases quite linearly with the initial surfactant concentration and shows a significant intercept (see Fig. SM6). Although the reactive system was complex and kinetic equations are difficult to establish, the simple kinetic model below agrees with experimental observations:



However, the slope was low, the apparent rate constant of PS degradation increased only twice over all the range of Cs (0 – 2.5%w). Hence, the effect of Cs on PS degradation rate can be considered as insignificant.

To better understand the effects of surfactant concentration onto PHE degradation kinetics, a series of experiments was carried out at 60°C with LB concentration ranging from 0 to 2.5%w. Fig. 4 presents the variations of the degradation rates constants for PHE and LB as a function of the initial LB concentration. As expected, the degradation rate of LB increased with its initial concentration. The observed rate constant was $0.127(5) \times [\text{LB}]_0 + 0.031(4) \text{ h}^{-1}$ ($R^2=0.995$). Hence, there is a competing oxidant demand between the solubilizing and the solubilized molecules. However, unlike LB, the degradation rate for PHE decreased as the LB concentration increased, showing the protecting effect of micelles against PHE oxidation, in agreement with previous observations (Huang *et al.*, 2002a; Lamichhane *et al.*, 2017; Mousset *et al.*, 2014b). A strong decrease was observed as surfactant concentration increased, showing the strong affinity of PHE for micelles.

Assuming a simple kinetic model where k_0 and k_m are rate constants for the reaction of the contaminant in the water and micellar phases, respectively, then the overall rate constant for the reaction k_p is then given by the expression:

$$k_p = k_0 X_a + k_m X_m \quad (14a)$$

and the overall rate constant $k_{p,\text{PHE}}$ for PHE degradation becomes:

$$k_{p,\text{PHE}} = \frac{k_{0,\text{PHE}} + k_{m,\text{PHE}} K_m}{1 + K_m} \quad (14b)$$

where K_m is the partition constant of PHE between the micellar phase and the water phase.

Calculated values for $k_{0,\text{PHE}}$ and $k_{m,\text{PHE}}$ were 5.13 and 0.16 h^{-1} , respectively, showing that the accessibility of PHE to the oxidizers was decreased by more than 30 times when protected by the micellar structure.

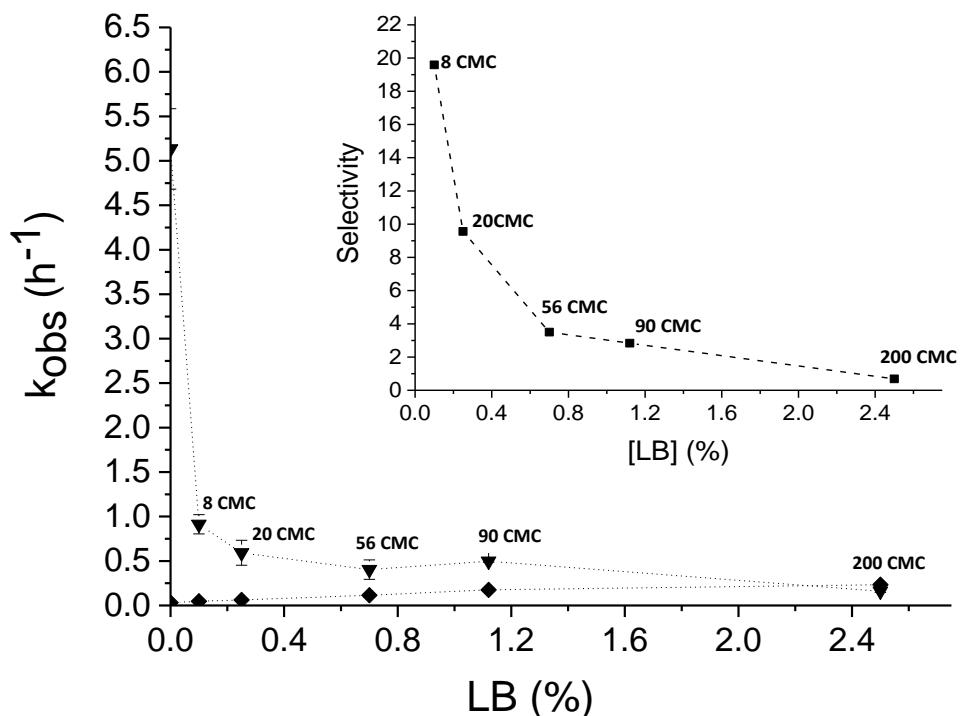


Fig. 4. Variation of pseudo-first-order rate constants for PHE (▼) and LB (◆) degradations with initial surfactant concentration at 60°C. Inset: Evolution of selectivity for PHE degradation with initial LB concentration. $[PHE]_0 = 1.12 \text{ mM}$, $[PS]_0 = 22 \text{ mM}$.

At this stage, the selectivity of PHE oxidation in presence of LB must be investigated still, to find optimized conditions for the delivery of oxidant to the targeted pollutants. The inset in Fig. 4 shows that the selectivity of the PHE oxidation critically depends on the micellar concentration, since it sharply decreases from more than 160 to 0.7 when LB concentration varied from 0 to 200 times the CMC-value, respectively. When LB concentration is 8 times the CMC-value, the selectivity-value for PHE oxidation falls to 20. Hence, it was concluded that micellar solubilization is detrimental to selective PAH oxidation. However, if surfactant must be used to enhance desorption or make foams, some selectivity still persists. Indeed, first, the interfacial tensions (IFT) decreases (roughly as Log C_s) in soil pore water until $C_s \sim \text{CMC}$ -value. Moreover, surfactant concentration will remain low since IFT lowering and foaming ability are maximal near CMC (Duffield *et al.*, 2003; Rosen and Kunjappu, 2002). In addition, the slow oxidation of hydrocarbons like PAH generates tension-active metabolites who contribute to foam formation as often observed at field-scale (Gryzenia *et al.*, 2009).

3.2.3 Identification of PHE's metabolites and degradation pathway

To provide a comprehensive study on the application of heat-activated PS to PAH degradation in presence of surfactant micelles, the reaction mechanism of PHE degradation was investigated in presence and in absence of LB at 1.12%w. The intermediates formed in the degradation process were characterized by their m/z values along the elution time. Functional groups were confirmed by IR. Three intermediates were identified: phenanthrenequinone ($m/z=208.0$), biphenyl dicarboxylic acid (386.6) and phthalic acid (310.5); the two latter being identified as their trimethylsilane ester. They were detected both in presence and in absence of surfactant micelles. These intermediates were previously observed for PHE oxidation using 32 ppm of ozone (Rodriguez *et al.*, 2017).

Based on the products identified, a transformation pathway of PHE in presence of activated PS is proposed in Fig. 5. The initial oxidation occurred at the 5-6 positions of the polycyclic structure, because the double bond is less conjugated (Forsey *et al.*, 2010). It was shown by ESR that the oxidation of aromatic rings by RS results in the production of cyclohexadienyl radicals (Neta and Zemel, 1977). They are the result of an electron-transfer from the ring to RS, followed by hydroxylation with water (or OH^-). The detection of ketones as oxidation products of PAH was commonly reported since these intermediates are easily detected and accumulate (Forsey *et al.*, 2010; Liao *et al.*, 2014). The presence of phenanthrenequinone is explained by the reaction of the former phenanthrol radical with water, before further oxidation of the produced phenanthrene-9,10-diol (Hadibarata *et al.*, 2011). The detection of diphenic acid as degradation product of phenanthrenequinone is not surprising, since it is often prepared from PHE (Hadibarata *et al.*, 2011); it is explained by the OH° oxidation of the quinone (Fleet, 1986). The detection of phthalic acid as by-product shows the oxidation and subsequent opening of phenyl rings. Phthalic acid derivatives were previously detected as oxidation products of benzo(a)pyrene (Zeng *et al.*, 2000) and phenanthrene (Bendouz *et al.*, 2016). The further degradation of phthalic acid leads to ring cleavage reactions generating small carboxylic acids (Zhu *et al.*, 2012).

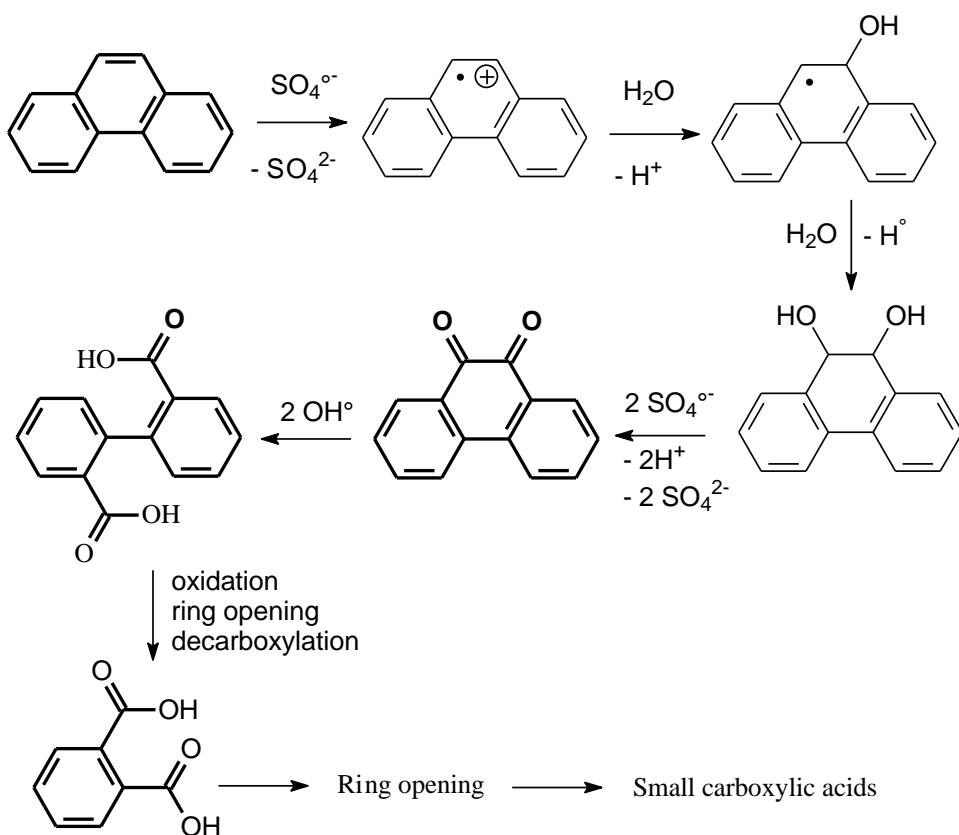


Fig. 5. Proposed transformation pathway for PHE oxidation by heat-activated PS. Identified products are shown in bold.

The kinetic monitoring of PHE degradation in the UV-vis range allowed the detection of two metabolites with increased inertness. UV-vis spectra for these two compounds were obtained (see Fig. 6), showing the disappearance of the PHE peak at 297 nm, but also red shift and hyperchromic effect. After that, the absorption of the following metabolites decreased. Considering that diphenic acid and phthalic acid do not absorb light above 300 nm, it was concluded that these compounds would correspond to phenanthrene-9,10-diol and phenanthrenequinone because of the observed red shifts.

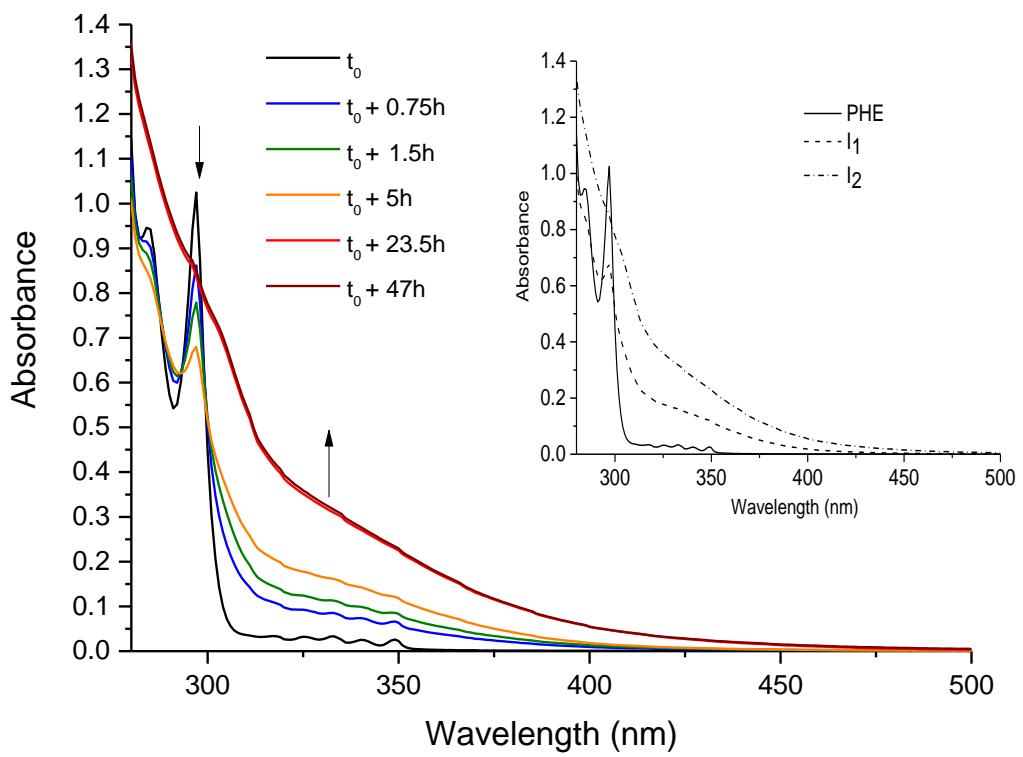


Fig. 6. UV-Vis spectra for PHE degradation. Insert: Spectra for PHE and detected metabolites (I_1 , I_2) in LB solutions at 70°C . $[\text{LB}] = 1.12\%\text{w}$, $[\text{PS}]_0 = 22 \text{ mM}$, $[\text{PHE}]_0 = 1.12 \text{ mM}$.

3.4. Comparative study of PHE and PAH degradations

Considering the wide variety of PAH, their degradation behavior in presence of surfactant micelles and activates PS was studied using coal tar dissolved ($\sim 400 \text{ ppm}$) in a LB solution ($1.12\%\text{w}$) and oxidized with PS at 44 mM at 60°C .

3.4.1. Global degradation kinetics of PAH

First, the global oxidation kinetics considering all PAH from tar were followed by UV-Vis spectrometry in the range (290–385 nm) where various peaks were observed. Values for the apparent rate constant for the PAH mixture were similar to PHE alone (0.488 ± 0.109 vs. $0.498 \pm 0.012 \text{ h}^{-1}$). This may be explained by the fact that PHE is one of the major components that absorb light in the studied range and because of the results presented in §3.4.2. In addition, the degradation rate of PS (0.073 ± 0.001 vs. $0.073 \pm 0.003 \text{ h}^{-1}$) and LB (0.175 ± 0.001 vs. $0.176 \pm 0.005 \text{ h}^{-1}$) for PAH mixture was similar to PHE alone. Hence, it was observed that PAH mixture from tar had similar degradation kinetics than the PHE model.

3.4.2. Comparative kinetics for PAH degradation

To better understand the relationship between PAH structure and reactivity in this micellar system, a comparative kinetic study was performed. Seven PAH were selected because of their initial concentration in the micellar solution and their representativeness among 2-5 rings PAH (NAP, PHE, fluorene (FLN), fluoranthene (FLT), pyrene (PYR), benzo(a)anthracene (BaA), benzo(b)fluoranthene (BbF)). The kinetic analyses were performed considering the time-dependent evolution of individual concentrations obtained from GC-MS measurements. A pseudo-first order kinetic model was used to assess the rate constants for the oxidation of individual PAH. Pseudo-first order rate constants follow the order: NAP ($0.173 \pm 0.052 \text{ h}^{-1}$) < PHE ($0.256 \pm 0.082 \text{ h}^{-1}$) < PYR ($0.355 \pm 0.077 \text{ h}^{-1}$) < FLT ($0.385 \pm 0.083 \text{ h}^{-1}$) < BaA ($0.447 \pm 0.144 \text{ h}^{-1}$) < FLN ($0.460 \pm 0.086 \text{ h}^{-1}$) < BbF ($0.462 \pm 0.062 \text{ h}^{-1}$). It was observed that the reactivity increases with the ring number, except for FLN that reacted quicker. Nevertheless, it must be noted that all rate constants are of the same order of magnitude. These results agree with the general trend reported for the oxidation of PAH in solution. A coarse correlation was observed with the ionization potentials of compounds ($R^2=0.41$), since the ability to donate an electron increases with the number of aromatic rings. However, ionization potentials are gas phase properties and only coarsely reflect the energies involved in solution. A better correlation was reported with the free energy of the transition state of the σ -complex, which is explained as the more stable is the intermediate, the faster it forms (Forsey *et al.*, 2010). However, in the present case, the presence of the micellar phase should also influence the rate constants since PAH are mainly in this phase. MSR-values were calculated for each PAH (see Table SM2) as well as $\log K_m$. As expected, a linear correlation ($R^2=0.90$) was observed between $\log K_m$ and $\log K_{ow}$ (Valsaraj and Thibodeaux, 1989). On the one hand, a negative correlation was observed between the apparent oxidation rate constants and MSR-values of individual PAH ($R^2=0.87$, see Fig. 6). On the other hand, a positive correlation was observed between rate constants and $\log K_m$ for each PAH ($R^2=0.86$). Considering that $K_m \gg 1$ and $k_m \times K_m \gg k_0$ when $[LB]=1.12\%w$ (see § 3.2.2), eq. 14b becomes $k_{p,i} \sim k_{m,i}$ where i represents the i^{th} PAH molecule in a blend. This simple form allows understanding that in the present case, the biggest PAH in LB micelles are the most easily oxidized, because despite their higher affinity for the micellar phase, they are less protected by micelles than smaller ones. Nevertheless, the ratio between apparent rate constants only increases by a three-fold factor comparing two to five rings PAH. Surprisingly, the opposite trend was reported for a similar system with Tween 80 (Mousset *et al.*, 2016). The size difference between LB and Tween 80 micelles (difference in aggregation numbers) might account for the different observations reported (Rosen and Kunjappu, 2002).

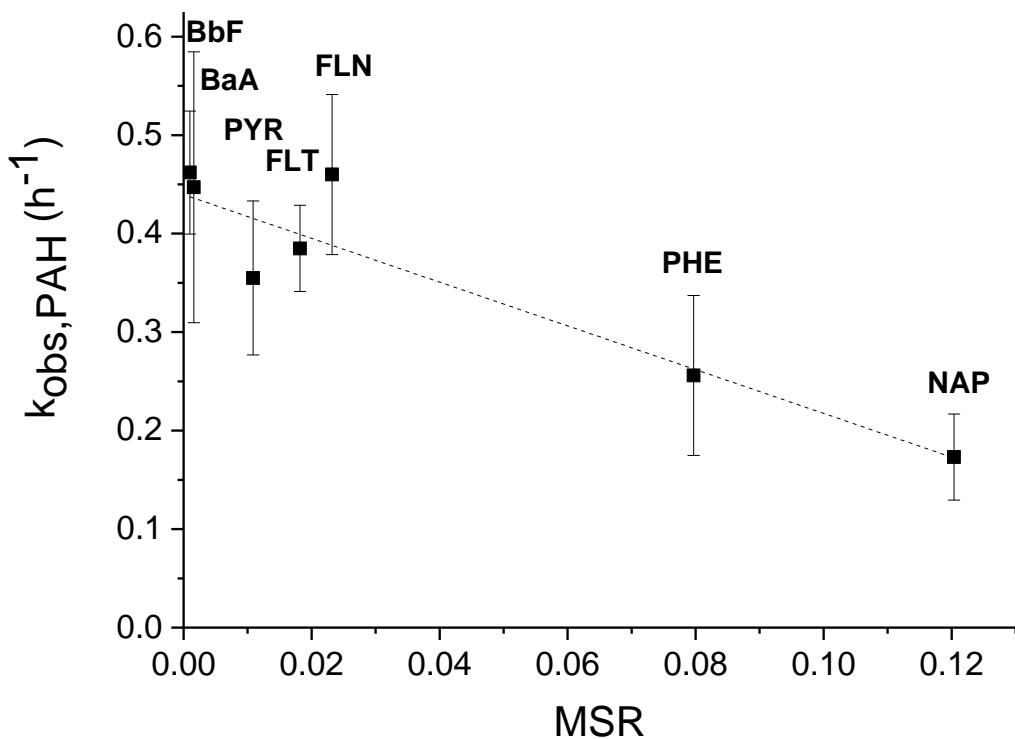


Fig. 6. Variation of pseudo-first order rate constants for PAH oxidation by activated PS with MSR-values at 60°C. [LB]=1.12%w, $[\text{PS}]_0=44 \text{ mM}$, $[\text{Tar}]_0=400 \text{ ppm}$.

3.4.3 Comparative study for biodegradability of PAH and metabolites in presence of LB

Considering the strategy pursued combining PAH pre-oxidation followed by biological treatment of the oxidation by-products, the assessment of their biodegradability is essential. The biodegradability before and after pre-oxidation with activated PS (22 mM, 60°C for 2-3 d. until it completely disappeared) was assessed for leachates of coal tar and for PHE alone in a 1.12%w LB solution. Leachates were prepared from the same mass of PHE (1.12 mM) and coal tar (500 ppm for C10-40 TPH). Before pre-oxidation, COD/BOD₅ ratios were 3.15 and 3.28 for PHE and coal tar leachates, respectively. These values are close and typical of leachates obtained from surfactant-aided soil-flushing of creosote-contaminated soils. The important biorecalcitrance is attributed to PAH toxicity since LB is easily biodegradable. After the pre-oxidation step, COD/ BOD₅ ratios increased to 3.93 and 12.55 for PHE and coal tar leachates, respectively. This lower biodegradability agrees with previous reports of significant increases in accumulation and toxicity of oxy-PAH (Lundstedt *et al.*, 2007). Indeed, quinones were found to be more toxic than their precursors and were shown to inhibit the growth of bacteria (Belkin *et al.*, 1994; Liao *et al.*, 2014). In

addition, more water soluble oxy-PAH have shown the highest mutagenicity among bioactive molecules isolated from various environmental samples. For example, phenanthrenequinone and Benzo(a)pyrenequinone were shown to have a direct mutagenic activity (Chesis *et al.*, 1984). However, the strong decrease in biodegradability of the oxidized coal tar leachates indicates the presence of even more inhibiting agents than phenanthrenequinone. Nevertheless, the above observations should be moderate considering the short time used for BOD tests. Adaptation of microbial communities to these compounds would take longer and BOD₂₁ would be more relevant to estimate the long-term fate of these compounds.

4. Conclusion

This study investigated the effects of surfactant on the degradation of PAH in aqueous solutions using PS. Kinetics and selectivity of PHE oxidation and its affecting factors including surfactant concentration and nature, temperature, oxidizer concentration have been examined. The compared oxidation kinetics of 2 to 5 rings PAH in micellar solutions of LB revealed a slight increase of the rate constant with the molecular size. This increase was explained by an increased accessibility of larger PAH to oxidizer in these relatively low size micelles.

The results presented here have important implications for the application of *in situ* delivery of oxidizers using foams followed by biodegradation. First, zwitterionic surfactants at low concentrations should be preferred to lower IFT make foam. Indeed, results indicate detrimental effects of micelles, especially for anionic and nonionic surfactants onto the selectivity of PAH oxidation. Second, raising temperature above 30°C increased significantly PHE degradation kinetics. However, the highest selectivity of its oxidation was observed for non-activated PS. Hence, the use of thermal activation might not be economically relevant for PAH with slow desorption kinetics and non-activated PS would be the most effective way to apply *in situ*. Third, PAH oxidation by PS gave more toxic and recalcitrant by-products such as phenanthrenequinone. Hence, oxy-PAH acclimated bacteria should be selected to overcome their inhibiting effect on biodegradation. Further study will be dedicated to the oxidizing of PAH contaminated soils using surfactant foam for enhanced oxidant delivery.

5. Acknowledgements

This research was carried out as a part of the MOUSTIC project (ANR-15-CE04-0011) funded by the French National Research Agency (ANR).

Chapitre IV. Développement d'une méthode utilisant les mousses de surfactant pour la délivrance améliorée de réactifs en milieu insaturé anisotrope

Ce chapitre est construit autour de la publication suivante : Bouzid, I., Maire, J., Idriss Ahmed, S., et Fatin-Rouge, N. (2018). Enhanced remedial reagents delivery in unsaturated anisotropic soils using surfactant foam. *Chemosphere* 210, p. 977-987.

DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.081

Introduction :

Les expériences en réacteurs fermés ont permis de sélectionner les conditions physicochimiques pour optimiser la sélectivité d'oxydation des HAP par le persulfate en présence de surfactant. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à des milieux poreux insaturés pour développer une méthode d'injection à base de mousse de surfactant en recherchant la délivrance uniforme de solutions oxydantes. Cette méthode a été développée sur des milieux poreux simplifiés, constitués de billes de verres monodisperses de perméabilité différentes (50 et 924 D), disposées dans des cellules 2D. Ces milieux, translucides, ont été choisi pour une meilleure visualisation des phénomènes qui se produisent lors de l'injection des fluides colorés.

Notre premier objectif a été la mise au point d'une méthode d'injection à base de mousse dans des milieux insaturées isotropes, qui garantisse la sélectivité d'oxydation des hydrocarbures. Dans un premier temps, nous avons comparé la délivrance d'oxydant sous forme liquide avec et sans mousse. Cette comparaison nous a permis de montrer les bénéfices qu'apportent les mousses par rapport aux méthodes de délivrances traditionnelles en termes de sensibilité aux effets gravitaires. Dans second temps, nous avons cherché à optimiser la sélectivité d'oxydation des hydrocarbures en évitant le mélange entre le surfactant et l'oxydant. Nous avons donc opté pour une méthode d'injection séquencée de mousse et de solution. Cette méthode a permis la délivrance isotrope des réactifs, un meilleur contrôle des rayons d'influences, le contrôle du contact réactif/surfactant et la rémanence du contact réactif/polluant en zone insaturée indépendamment de la perméabilité du milieu.

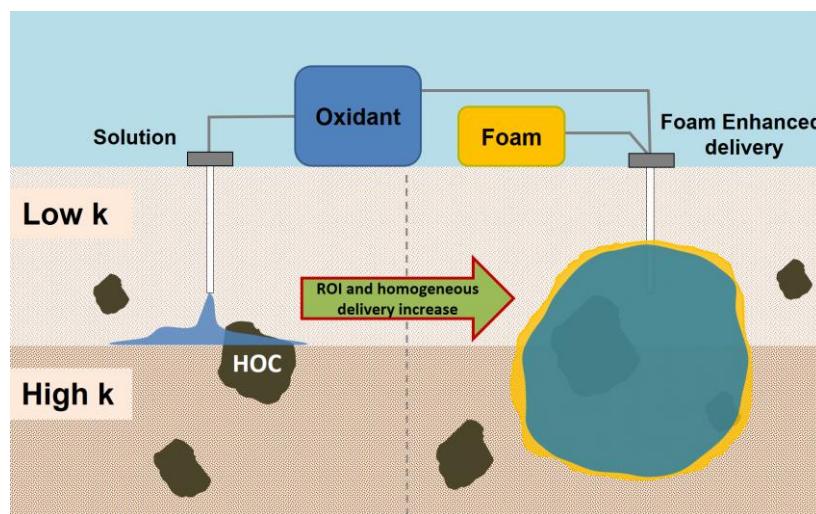
Notre deuxième objectif était de développer une méthode d'injection robuste prenant en compte les contrastes de perméabilités et de contamination observés sur

le terrain. D'une part, la comparaison entre la délivrance d'oxydant sous forme liquide et avec la méthode d'injection séquencée de mousse et d'oxydant a été réalisée sur un milieu constitué de billes de verre présentant un contraste de perméabilité de 1:18. D'autre part, nous avons testé la méthode développée sur des milieux présentant des contrastes de contaminations, en enrobant les billes de verre par du goudron à raison de 0.22 à 22 g.kg⁻¹. Ces contaminations ont été disposées sous forme de lentilles ou de strates verticales plus larges. Enfin, les vitesses de propagation de la mousse dans les milieux contaminés ont été analysées et les comportements ont été interprétés par l'adsorption de surfactant sur le sol et la déstabilisation des films de mousses par les hydrocarbures.

Ces expériences réalisées sur des milieux poreux simplifiés, constitués de billes de verres devraient faciliter l'application de la méthode d'injection développée sur des milieux plus complexes et plus réalistes.

Enhanced remedial reagents delivery in unsaturated anisotropic soils using surfactant foam

Graphical abstract:



Introduction:

Homogeneous delivery of solution of oxidant in unsaturated soils is limited by soil anisotropy and gravity. An innovative injection strategy using foam was developed to improve *in situ* delivery. Primary foam injection before oxidant solution enhanced both the lateral and uniform delivery of reactant in isotropic and anisotropic (permeability, contamination) soils. The oxidant spread isotropically through the foam water network. This sequential injection heavily improved the delivery radius of influence (ROI), while limiting contact between surfactant and solution of oxidant in order to preserve the selective oxidation of petroleum hydrocarbons contaminant (TPH). Prior foam injection allowed uniform delivery of the solution of oxidant across the region occupied by the foam, regardless of the soil permeability contrast (1:18), whereas poor ROI were observed for the direct injection of oxidant. Experiments in contamination contrasted soils showed that foam was able to propagate in highly TPH contaminated soils (max 60% velocity reduction for 22 g.kg⁻¹ dry soil). As for permeability contrast, foam is expected to enhance reagents delivery in such contexts. This novel strategy was proven to be efficient, even for complex anisotropic conditions, and should allow to cut field costs and uncertainties associated to poor reagents delivery.

1. Introduction

The *in situ* environmental remediation (ISER) of contaminated soils is still challenging since the access to contaminants is limited by depth, soil anisotropy and gravity in vadose zone (Reddy, 2010). For example, chemical degradation is especially appealing for recalcitrant organic contaminations, but effective delivery of remedial reagent to the unsaturated subsurface is complex. Indeed, good contact between contaminant and remedial reagent is essential to achieve remedial goals. However, the delivery of water-based reagents in vadose zone is limited by the predominant vertical flow caused by gravity (especially for highly permeable soils in which capillary rise < 1 m)(Bell *et al.*, 1986). Soil anisotropy can further limit delivery efficiency; both phenomena lead to low ROI and heterogeneous distribution of the injected solutions(Shen *et al.*, 2011; Su *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2016; Zhong *et al.*, 2011).

To overcome these challenges, high viscosity and/or shear-thinning fluids can be used. In recent years, surfactant foam has proven to be a promising fluid for ISER (Chowdiah *et al.*, 1998; Hirasaki *et al.*, 1997; Maire *et al.*, 2018c, 2018a, 2015; Maire and Fatin-Rouge, 2017; Portois, 2018). Because of its high viscosity, its propagation in vadose zone is not dominated by gravity. Moreover, because of its shear thinning behavior, foam propagation is less affected by soil anisotropy (Chowdiah *et al.*, 1998; Khatib *et al.*, 1988; Maire *et al.*, 2018a). Hence, foam was proved to enhance lateral delivery of reagents, because of higher capillary number (Shen *et al.*, 2011; Zhong *et al.*, 2009).

Besides, the presence of surfactant can enhance contaminants desorption and their degradation by reagents in the aqueous phase (Huang and Chang, 2000; Kilbane *et al.*, 1997). However, the interactions between surfactant and injected reagents may be detrimental to treatment efficiency, especially, when carrying out *in situ* chemical oxidation (ISCO). Hence, the compatibility between surfactant and oxidant should be aimed to preserve the selectivity of the chemical oxidation (Bouzid *et al.*, 2017; Dugan *et al.*, 2010).

Moreover, challenges remain for foam propagations in field conditions. Most of the evaluations of foam technology for ISER were carried out on isotropic soil samples, far from the variability and complexity observed at field-scale (Maire *et al.*, 2018c). Moreover, a majority focused on the saturated zone (Del Campo Estrada, 2014; Longpré-girard *et al.*, 2016; Singh and Mohanty, 2017) and foam formation and propagation in the vadose zone was rarely studied (Shen *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2016; Zhong *et al.*, 2011). Another challenge, is the adverse effect of hydrocarbon contaminants on foam stability (Aveyard *et al.*, 1994; Osei-bonsu *et al.*, 2015).

The MOUSTIC project focused on the *in situ* remediation of unsaturated soils contaminated by petroleum hydrocarbons. Surfactant foams were assessed to enhance the delivery of oxidant for the selective oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). To the best of our knowledge, the use of foam to homogeneously deliver water-based reagents in anisotropic unsaturated soils, with care to minimize contact between surfactant and reagent, was never reported. This

paper will assess these points by studying distributions of surfactant foam and oxidant solution in 2D-sandbox experiments. In a first part, development of the injection strategy is conducted in isotropic soils. Then, the technology is assessed in complex soils with permeability or contamination contrasts, aiming to demonstrate the efficiency in situations often observed at field-scale.

By improving the delivery of reactants in the vadose zone, this technology should help reducing costs for reagents, density of injection wells required for soil treatment, and uncertainties in achieving remedial objectives.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals

A biodegradable (Ash and Ash, 2004), zwitterionic surfactant, lauryl betaine (LB) was used to generate foam. Its CMC was 0.0125%w as measured with the pendant drop method (Daerr and Mogne, 2016). It was used at 1%w concentration (80 CMC). Contaminant was liquid coal tar (density: 1.15) collected from a former steelwork industry. Measured TPH index were 56.4 and 42.3%w for C5-C9 (volatile) and C10-C40 (semi-volatile) hydrocarbons, respectively. More specifically, it was found: 0.3%w BTEX, 22.1%w PAH (16 US-EPA), 0.035%w water (for more details see Table S1). Chloroform (99%, Acros Organics), alizarinesulfonic acid (MERCK), hydrochloric acid (37%, VWR), and n-hexane (AnalR, VWR) were used for analytical determinations (see §2.5.2-3). Other reagents were dichloromethane (>99%, Fisher), sodium persulfate (>96%, Fisher) as oxidizer, tartrazine (Alfa Aesar), and patent blue (VWR).

2.2. Soils

Different types of glass beads (GB, SiLibeads type S) were used as model soils in the injection experiments. Beads were used as received for experiments in the uncontaminated soils. For experiments with contaminated soils, GB were previously contaminated by coal tar. To get uniform coating of hydrocarbon on the GB, the latter were mixed with tar solubilized in dichloromethane according to the procedure described by Huang (2000). The solvent was then evaporated using a rotary evaporator at room temperature. Four levels of contamination were prepared, and soil permeability was measured using water after contamination. A slight decrease in permeability was observed with increasing contaminant concentration. The main characteristics of these materials are summarized in Table 1.

Table 8: Main characteristics of the glass beads used in this study

Beads	Permeability k (μm^2)	Grain size D_{10} - $D_{90}^{(a)}$ (μm)	Soil porosity (%)	TPH concentration (g.kg^{-1} dry soil)
GB1	50	207-321	36	0
GB2	900	1012-1316	36	0
GB3	40	215-555	35	0
GB4	40	as GB3	35	0.22
GB5	39	as GB3	35	2.2
GB6	37	as GB3	35	11
GB7	35	as GB3	35	22

(a) D_{10} and D_{90} correspond to the 10th and 90th percentile of grain size distribution, respectively.

2.3. Experimental set-up

The experimental set-up used for foam and liquids injection experiments is presented in Figure 1.

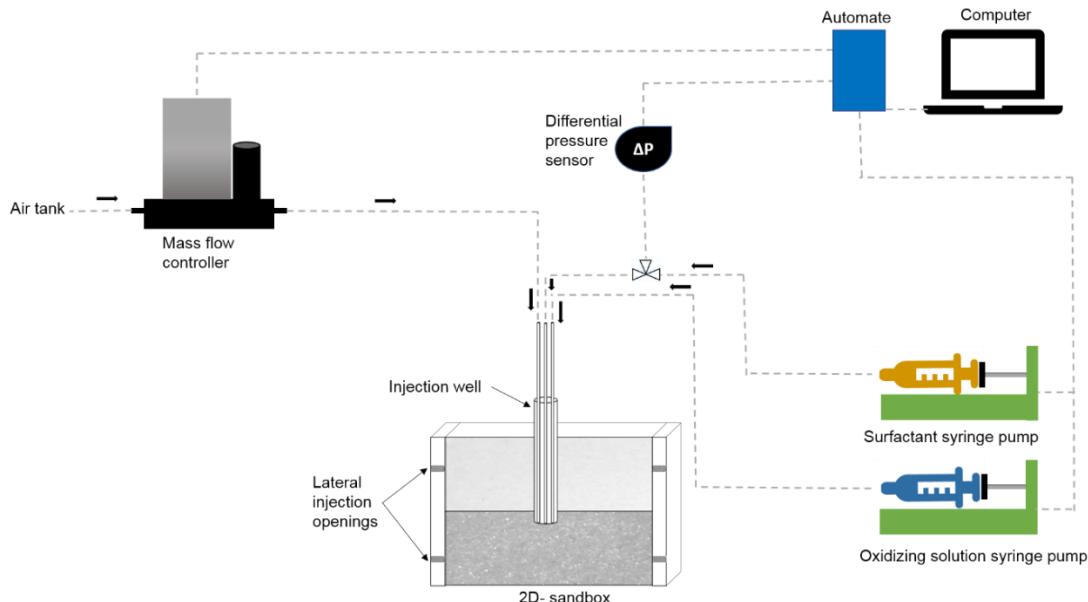


Figure 1. Schematic representation of the experimental set-up for fluids injection in packed sandbox.

Glass beads were packed in a 2D-sandbox (25.5 cm wide, 2 cm thick, 18.5 cm high, PMMA), and compacted using rubber stick while filling. All experiments were

conducted in dry soils. The cell's lid was tightened with clamps after an agar hydrogel (3%) was casted on top to ensure perfect sealing.

For isotropic sandbox experiments, the cell was filled either by GB1 or GB2. For permeability contrast experiments, the cell was packed with two horizontal layers: the top layer using GB1 as a low permeability material (LPM) and the bottom layer using GB2 as a high permeability material (HPM). For contamination contrasts experiments, contaminated glass beads (GB4-GB7) were packed along with the uncontaminated ones (GB1). Two setups were studied here: a small contamination forming a lens ("lens-type", 1.8 cm wide, 2 cm thick, 4.5 cm high), and a larger one forming a vertical layer ("layer-type", 12.5 cm wide, 2 cm thick, 9 cm high).

Solutions and gas were injected using syringe pumps (Pilot A2, Fresenius Vial) and a mass flow controller (SLA5850, Brooks), respectively. Foam was made with LB and compressed air (Air Liquide). Fluids injection could be central by using a glass well with three internal pipes (i.d.: 0.8 mm), or lateral by using two injection ports located on the side of the sandbox. The pressure at the injection point was monitored using a differential pressure sensor (MPX5010DP and MPX5100DP, Freescale) and a limit of 100 kPa.m⁻¹ was set to avoid soil fracturing or heaving (US EPA, 1993). A custom program on a computer, linked to an automate (Arduino Uno, Arduino) was used to control the injection flows.

2.4. Injection procedures

2.4.1. Foam injection

For experiments in isotropic soils, the method for foam generation was selected depending on soil permeability (Maire *et al.*, 2018a): for GB1, *in situ* foam was made by co-injecting surfactant solution and gas directly into the soil. Conversely, for GB2, foam was pre-generated before injection by co-injecting surfactant solution and gas through a short pre-column (3.5 cm) filled with GB2. Indeed, it was previously reported that pre-generation should be used for high permeability soils, since *in situ* foam formation lead to weak foam in such soils (Huh *et al.*, 1989). For pre-generated foam, flow rates were 700 ml.min⁻¹ and 8 ml.min⁻¹ for gas and surfactant solution respectively (Foam quality, FQ=99%). For *in situ* co-injection into the sandbox filled with the GB1, gas and surfactant solution flow rates were 70 and 2 ml.min⁻¹, respectively (FQ=97%). For permeability and contamination contrasts experiments, pre-generated and co-injection foams were used, respectively.

2.4.2. Oxidant injection

The oxidant (10 g.L⁻¹) was injected at the same injection point than foam, except for two experiments. The oxidant injection method was modified for these two experiments for a better coverage of the area. The first experiment was the isotropic premade foam injection in GB2. In that experiment, oxidant was injected from an injection well situated 3 cm above the foam injection well. The second experiment is

the permeability contrast one, where the solution of oxidant was injected from the top of the sandbox by four injection wells situated in the LPM and spaced by 6 cm away from each other.

For the sequential injection of surfactant and oxidant solutions, slugs of 3.4 and 2 ml were injected, respectively. Two enhanced delivery strategies were compared to liquid injections: either small volumes of foam and solution of oxidant were injected alternatively (3.4 and 2 ml, respectively for GB1; 4.2 and 2 ml, respectively for GB2), or foam was first formed into the whole soil and followed by injection of the solution of oxidant. The flow rates for solution of oxidant were set to 4 and 1 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ for isotropic soils experiments with GB1 and for the rest of the experiments, respectively.

To image the propagation of fluids, tartrazine and patent blue were used to color surfactant and the solution of oxidant, respectively. Both tracers did not absorb on glass beads and had no significant influence on formulations viscosity. For the injection experiments, considering surfactant solution or foam, the ROI is defined as the greatest lateral distance traveled by the fluid (liquid or foam) from the injection point. Besides, d_{vh} , defined as the ratio between vertical and horizontal distances reached by fluids from the injection well. It illustrates the geometrical propagation of fluids and is optimal when equal to 1 (vertical length is equal to horizontal length). Pictures of the sandbox were taken periodically. Those images were analyzed using the ImageJ software (Schneider *et al.*, 2012) to evaluate ROI and d_{vh} . The foam propagation velocity (u_{foam}) was measured using this procedure.

2.5. Complementary 1D-Column experiments

To better understand the effect of the TPH concentration on foam formation and propagation, complementary experiments were realized using 1D-column. The experimental set-up was similar to Figure 1, except that a glass column (length 4.8 cm, i.d. 2.4 cm) held vertically was used instead of the sandbox. It was packed either with clean (GB3) or contaminated (GB5) beads. Foam formed by the co-injection method was used. Effluent recovered from the top of the column was collected in glass tubes before analysis (§2.5.1-3).

2.5.1. Foamability and bulk foam stability evaluation

Static foam tests are commonly used to evaluate foamability and bulk foam stability (Vikingstad *et al.*, 2005). To assess the effect of the hydrocarbons on foam, this test was performed at room temperature for the 40 effluent fractions obtained for both the contaminated and uncontaminated soils. Glass tubes containing effluent fractions were shaken vigorously for 60 s before measurement. Foamability was estimated by measuring foam height immediately after shaking. Foam stability was evaluated through foam height measurement after 5 min resting.

2.5.2. Surfactant determination in effluent fractions

To evaluate surfactant loss by adsorption onto both the contaminated and uncontaminated soils, LB concentrations were determined by colorimetry in effluent fractions as reported previously (Bouzid *et al.*, 2017).

2.5.3. Contaminant determination in effluent fractions

Liquid effluents recovered from the contaminated soils were transparent enough for a spectrophotometric determination of the colored tar (Analytik Jena SPECORD 250). A calibration plot of the coal tar was prepared in n-hexane at 380 nm to evaluate the contaminant concentration. Tar concentration in samples ranged from 70 to 650 ppm.

3. Results and discussion

3.1. Study of oxidant delivery in isotropic unsaturated soils

Comparison of oxidant delivery as a liquid or using foam in GB1 and GB2 is illustrated in Figures 2 and 3. During the sequential liquid injection of surfactant and solution of oxidant, transport was mainly controlled by gravity and fluids flowed in the vertical direction as shown in Figure 2. In both cases ROI were poor. Liquids mixed as shown by the green color and accumulated at the bottom of the sandbox. For GB1, the maximal lateral propagation was 1.1 cm after the injection of 0.07 and 0.04 porous volume (PV) of surfactant and oxidant, respectively. d_{vh} was 8.2, meaning that the lateral propagation was very poor when injecting liquids. For GB2, gravity effects were even higher and lateral propagation could not be quantified (see right side in Fig. 2).

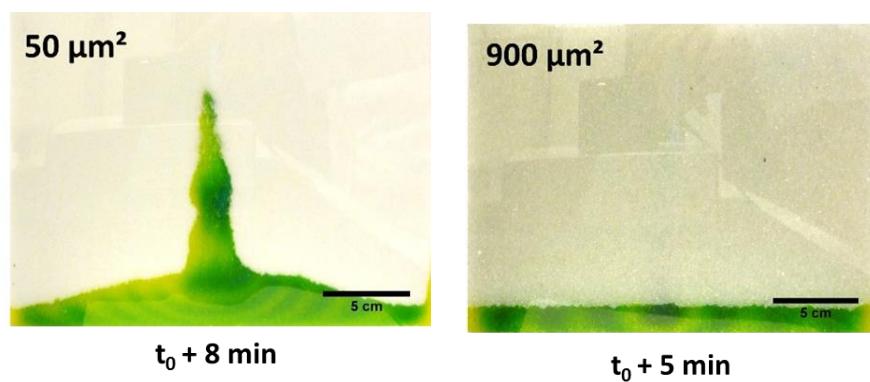


Figure 2. Oxidant delivery when using the sequential liquid injection of surfactant and solution of oxidant in two isotropic soils with different permeabilities. Left photo: LPM (GB1); right photo: HPM (GB2). Surfactant and oxidant solutions are colored in yellow and blue, respectively. t_0 is the starting time for liquids injection.

For foam enhanced delivery, two strategies were assessed. First, a repeated alternative injection of small volumes of foam and solution of oxidant was used. This strategy is used since the late 60's for chemicals injection during enhanced oil recovery (Rossen and Wang, 1999). It led to an important increase of the ROI for the oxidant delivery, as reported previously (Zhao *et al.*, 2016; Zhong *et al.*, 2011). The lateral delivery of the oxidant represented an improvement of 660% compared to liquid injection alone for GB1 after 0.05 and 0.03 PV of surfactant and oxidant were injected, respectively. d_{vh} was 1.5 and 1.7 for GB1 and GB2, respectively, indicating that the lateral propagation had improved substantially compared to liquids injection (see Fig. 3). However, for both permeabilities, a mixing between the surfactant and the solution of oxidant was observed, as confirmed by the color changing to green. Mixing of surfactant and reagent might not be critical and is sometimes done on purpose, for example to enhance nanoparticles delivery using foam (Shen *et al.*, 2011; Su *et al.*, 2015) or for acid diversion (Rossen and Wang, 1999; Xu and Rossen, 2003; Zerhboub *et al.*, 1994). However, it is unwanted here since the surfactant will react with oxidant and decrease oxidation selectivity (Bouzid *et al.*, 2017). It led to the development of the second strategy: the separate injection of foam and solution of oxidant.

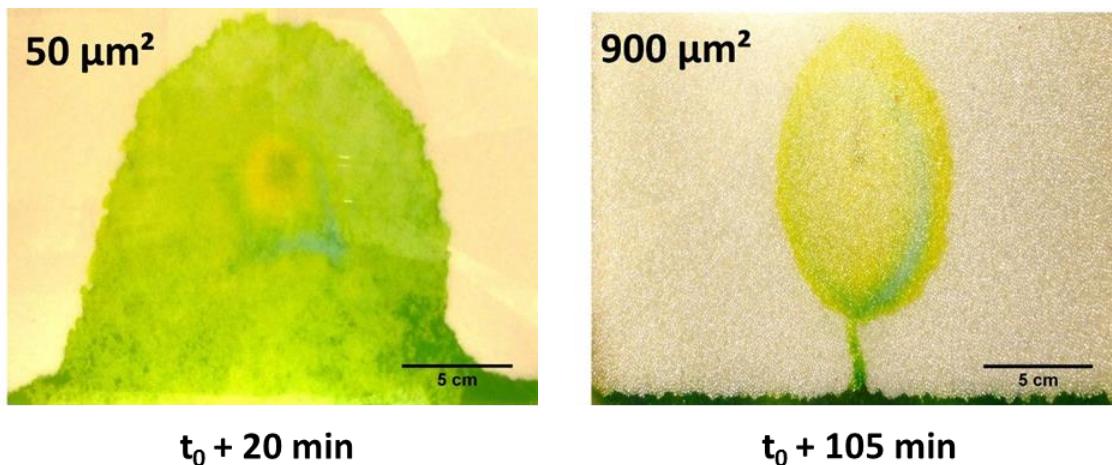


Figure 3. Alternate injection of small volumes of foam and solution of oxidant in two isotropic soils with different permeabilities. Left photo: LPM (GB1); right photo: HPM (GB2). Surfactant and solution of oxidant are colored in yellow and blue, respectively. t_0 is the starting time for fluids injection.

As illustrated in Figure 4, first foam was injected until the desired ROI is reached. Here, foam injection was stopped when the upper limit of the sandbox was reached. Then, the solution of oxidant was injected into the foam using the same injection well. As seen in the previous strategy, and in contrast to liquid injection, for the two permeabilities foam spread in every direction. Gravity forces had little effects on foam propagation and the targeted zone can be better swept. As seen in Figures 3 (left) and 4 (top), corresponding to GB1, the bottom shape of the foam was deformed due to

important edge effects. During foam injection, some surfactant solution accumulated at the bottom of the sandbox. Indeed, when foam is injected into unsaturated soils, because of high initial capillary pressure in soil, bubble rupture is inevitable.

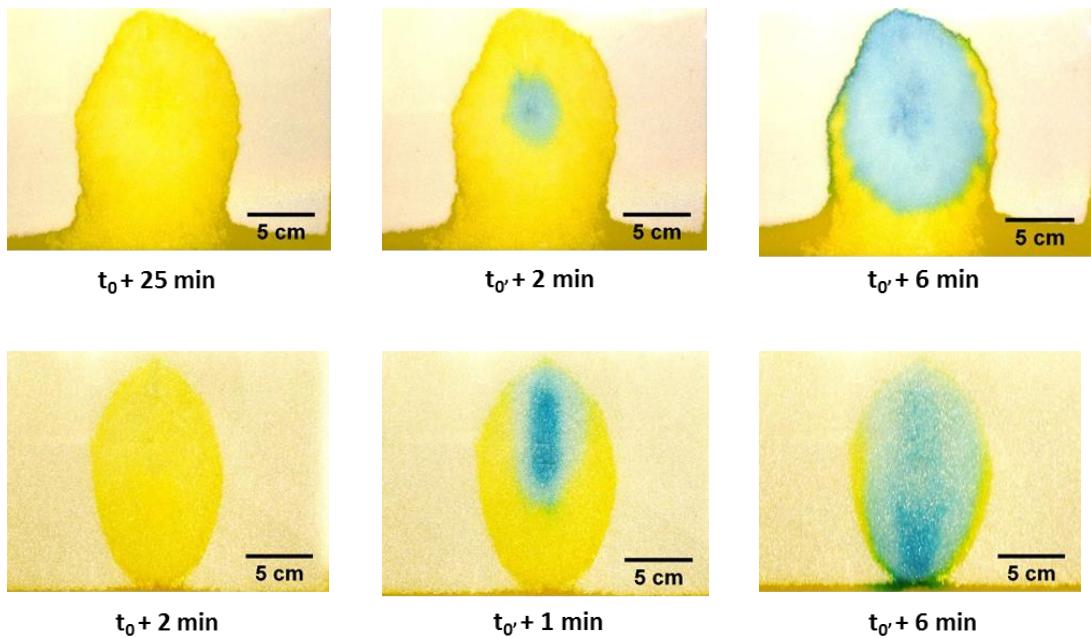


Figure 4. Comparison of oxidant delivery using foam injection in two isotropic soils with different permeabilities. Top photos: LPM (GB1); bottom photos: HPM (GB2). From left to right: foam after injection, oxidant injection in progress, final state. Surfactant and solution of oxidants are colored in yellow and blue, respectively. t_0 and t_0' are the starting times of foam and oxidant injection, respectively.

A part of the surfactant solution contributes to material surface saturation at foam front both with water and surfactant until a steady state is reached. Hence a small fraction of the injected solution escaped down because of gravity. The lateral propagation increased compared to liquid injection alone. It represents an improvement of 520% compared to liquid injection, for GB1 after 0.22 PV of surfactant were injected. Here, d_{vh} was 1.5 and 1.8 for GB1 and GB2, respectively. Afterwards, the solution of oxidant was slowly injected. It pushed the surfactant solution out of the foam and replaced it homogeneously into soil pores. For the two permeabilities, no mixing of the two reagents was observed when using this strategy; the solution of oxidant distributed homogeneously inside the foam. This is attributed to the existence of a continuous water phase into the foam and the Jamin effect caused by the presence of gas bubbles. Those bubbles are trapped by capillary forces in pores and divert the oxidant flow. The lateral delivery of the oxidant was strongly improved. For GB1, it represents an improvement of 475% compared to liquid injection after 0.07 PV of oxidant was injected. The oxidant propagation ratios were the same as for the foam i.e. 1.5 and 1.8 for GB1 and GB2, respectively. The volume filled by the solution of oxidant represented 72 and 87% of the volume occupied by the foam for GB1 and GB2, respectively, indicating an efficient sweep of the contaminated area. The

difference between GB1 and GB2 for lateral foam and oxidant delivery is explained by the important edge effects caused by the bottom of the cell in case of GB1. In fact, the maximal oxidant solution occupation rate is under-estimated and in absence of those effects, it was calculated to be coarsely 86%.

This second strategy has a strong potential in increasing the oxidation selectivity by avoiding the contact between oxidant and surfactant. It was selected for the following experiments in contrasted media. However, it should be noted that oxidant should be injected at low flow rate. When high flow was used, fingering of the solution of oxidant was observed into the more viscous foam. We assume that faster oxidant flow causes the mobilization of previously entrapped air bubbles. Hence, preferential pathways with low bubble densities form into the foam, causing fingering of the injected solution. This limiting flow was found to be between 4 to 8 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ and 1 to 4 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ for GB1 and GB2, respectively. Therefore, the critical injection flow was shown to be poorly independent of soil permeability (variation about 2 times for an 18 times variation in soil permeability). The critical injection velocity defined as the ratio between the section of the injection channel and flow rates was evaluated to be ranging from 0.13 to 0.26 and from 0.03 to 0.12 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ for GB1 and GB2, respectively. A theoretical development of conditions to prevent fingering of the solution of oxidant during injection is proposed as follows:

Gas bubbles remain trapped in pore as long as the capillary pressure near pore throats remains above throat's entry capillary pressure. Figure 5 shows a bubble trapped into a pore body with and without flow.

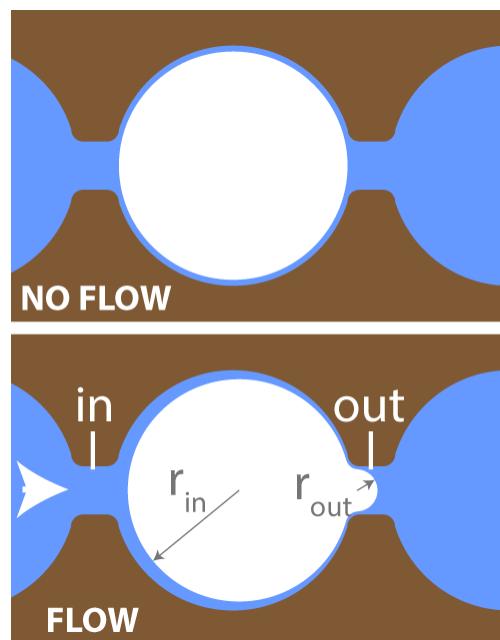


Figure 5: Simplified model of trapped gas bubble for theoretical development

Because of the pressure gradient caused by the flow of oxidant solution, a difference of radius of curvature appears between r_{in} and r_{out} . Pressure and radiiuses are related by the following relationship:

$$P_{out} = P_{in} + \frac{2\gamma \cos \theta}{r_{in}} - \frac{2\gamma \cos \theta}{r_{out}} \quad [\text{Eq. 1}]$$

$$P_{out} - P_{in} = 2\gamma \cos \theta \left(\frac{1}{r_{in}} - \frac{1}{r_{out}} \right)$$

P_{in} and P_{out} are the absolute pressures at pore entrance and exit, respectively, γ is the interfacial tension between air and water, θ is the contact angle between soil surface and liquid, r_{in} and r_{out} are the bubble radius of curvature at pore entrance and exit, respectively.

If the pressure gradient caused by the solution of oxidant flow is sufficient to make r_{out} equal or smaller to pore throat radius (r_{throat}), then the bubble would exit the pore. Moreover, we will consider that the gas bubble fills the pore body and has the same radius (r_{body}). Hence, by rewriting Eq. 1, the critical pressure gradient ∇P^* leading to bubble exit can be expressed as follow (assuming $r_{in} \approx r_{body}$, $r_{out} \approx r_{throat}$ and pore length = $2 * r_{body}$):

$$\nabla P^* = \frac{2\gamma \cos \theta \left(\frac{1}{r_{body}} - \frac{1}{r_{throat}} \right)}{2 r_{body}} \quad [\text{Eq. 2}]$$

According to Darcy's law, the critical pressure gradient (Eq. 2) can be related to the critical injection velocity u^* in the following way:

$$u^* = \frac{2\gamma \cos \theta \left(1 - \frac{r_{body}}{r_{throat}} \right) k_{ew}}{2 r_{body}^2 \mu_w} \quad [\text{Eq. 3}]$$

With μ_w being water viscosity, effective water permeability k_{ew} being the product of intrinsic permeability k with relative water permeability k_{rw} . The latter is a function of water saturation S_w . A numerical application is presented in supplementary material (Section S1). This theoretical development confirms that the critical injection velocity is poorly affected by permeability.

Besides, considering risks for contaminant leaching and groundwater contamination, contaminant leaching is increased whatever the mobile phase is (surfactant solution or foam), when surfactant concentration is above CMC.

Nevertheless, with foam, F_q is high ($>95\%$) meaning that water content in foam is low. Thus, the injected solution that leads to contaminant leaching and groundwater contamination remains modest as reported (Zhong *et al.*, 2011). In addition, to further remediate this problem, one solution is to inject a mixture of surfactant and oxidant to make foam. In this case, even if the is expelled from the foam, it already contains oxidant that will react with leached contaminants preventing the contamination of groundwater. The important thing to take into account is the compatibility of surfactant with oxidant in order to maximize the reaction selectivity (Bouzid *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017).

3.2. Comparative study of oxidant delivery in unsaturated soils with permeability contrast

When the solution of oxidant was injected alone into a soil with a permeability contrast of 1:18, the main driving forces controlling flow was gravity and capillary suction (Fig. 6). Then, almost all the solution accumulated preferentially in the LPM because of higher capillary suction forces. When the capillary suction was no longer able to retain the solution, the excess drained vertically in the HPM. Only a negligible amount of the injected oxidizing solution penetrated into the HPM (see Fig. 6) due to edge effects. Preferential delivery in LPM and bypass of HPM was previously reported in vadose zone (Zhao *et al.*, 2016; Zhong *et al.*, 2011).

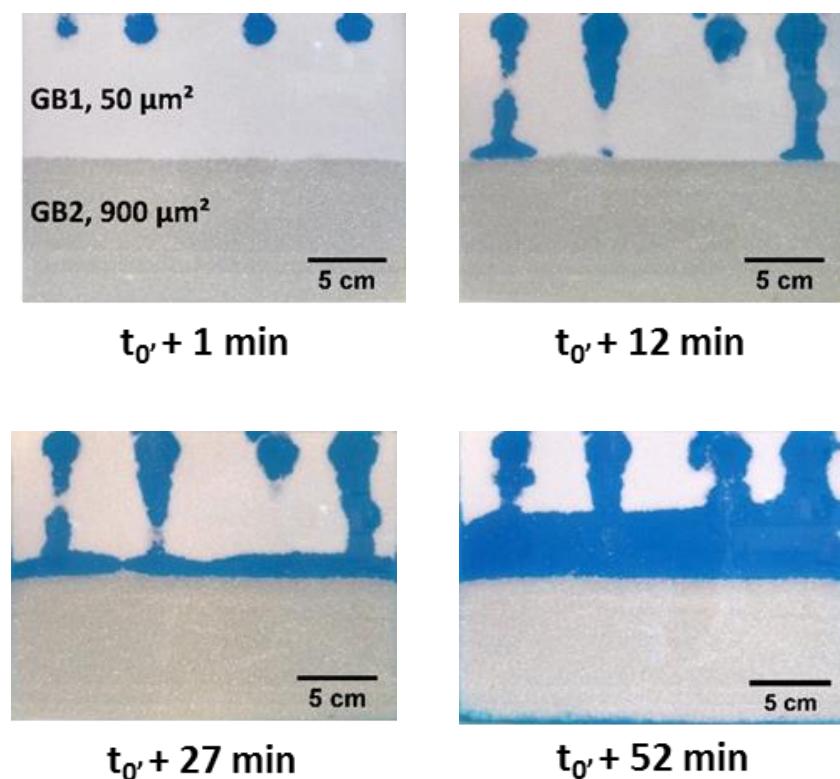
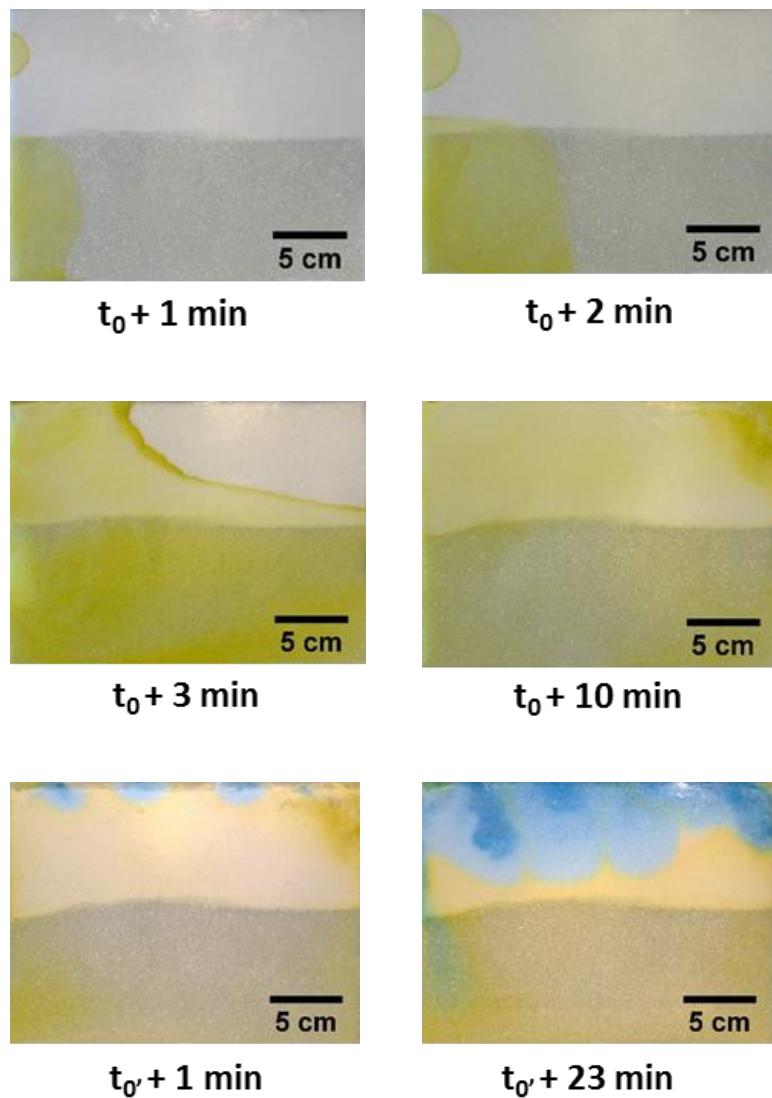


Figure 6. Direct injection of the solution of the oxidant colored in blue in a permeability contrasted medium. Upper layer: LPM (GB1); bottom layer: HPM (GB2). Permeability ratio = 1:18. t_0' is the starting time for oxidant injection.

For foam enhanced delivery, prior to oxidant injection, pre-generated foam was injected from the sides of the sandbox. As shown in the top of Figure 7, foam progressed as a flat front in both layers. However, as often described, crossflow was observed between the two zones, from HPM to LPM (Bertin *et al.*, 1999; Casteel *et al.*, 1988). It resulted in a beveled shape foam front between the two zones, caused by different foam velocities. Solution accumulated at foam front in the LPM due to the breaking of the foam bubbles in unsaturated condition (Zhong *et al.*, 2010).

Foam average velocity was measured to be 1.7 and 8.3 cm.min⁻¹ for the LPM and HPM, respectively. As expected from previous works, foam propagation showed to be affected by permeability contrast and was faster in the HPM (Del Campo Estrada, 2014; Kovscek and Bertin, 2003; Li *et al.*, 2010; Nguyen *et al.*, 2005; Singh and Mohanty, 2017). We note that velocity contrast (4.9) was lower than permeability contrast (18), confirming the shear-shining behavior of foam in these media (Maire *et al.*, 2018a).



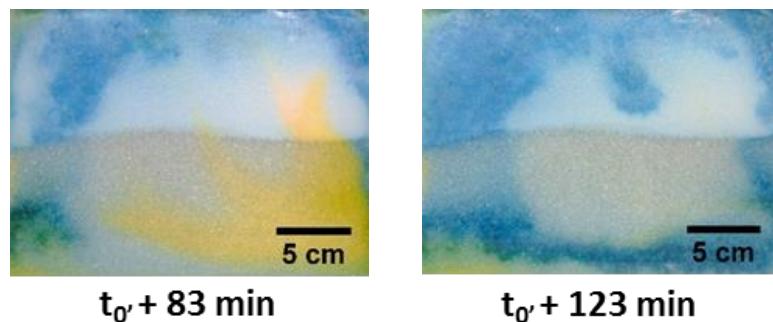


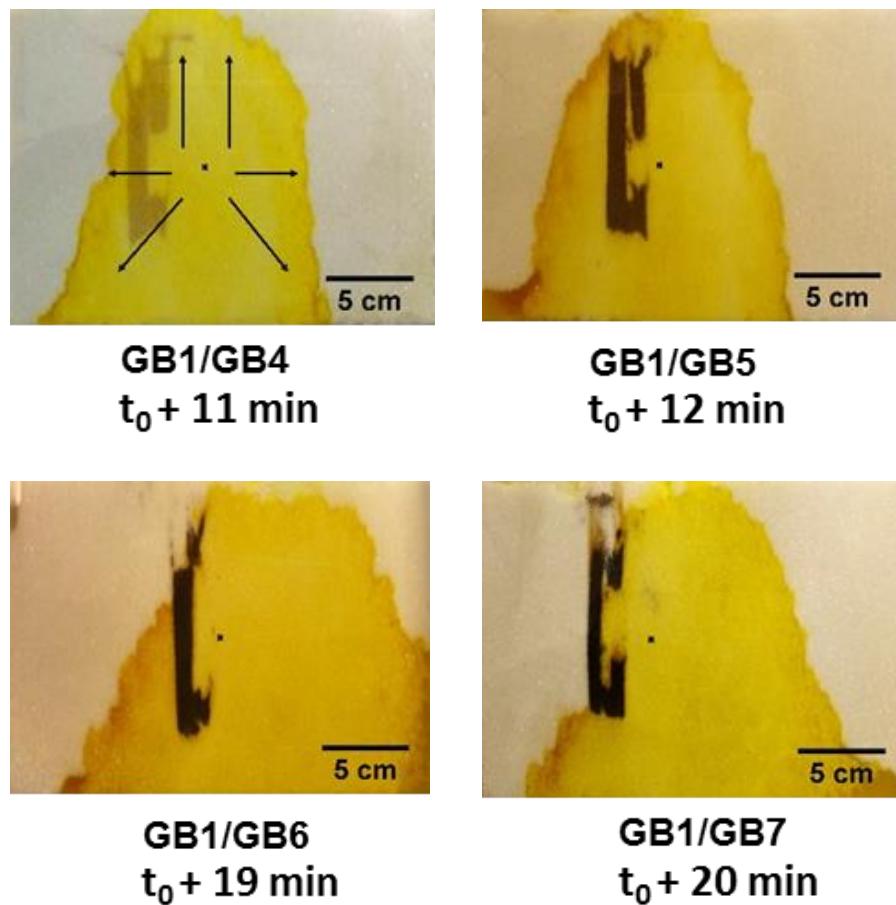
Figure 7. Injection of the solution of the oxidant (blue) after the foam injection (yellow) in a permeability contrasted medium. Upper layer: LPM (GB1); bottom layer: HPM (GB2). Permeability ratio = 18. Top photos show foam injection from openings on the left side of the cell; bottom photos show the solution of oxidant injection from wells after foam injection. t_0 and t_0' are the starting times of foam and oxidant injection, respectively.

Once the sandbox was filled by foam, the solution of oxidant was slowly injected. As for liquid injection, the solution of oxidant was injected from the 4 injection wells situated in the LPM from the top cell. No liquid accumulation was observed in LPM as before (Fig. 6). The solution of oxidant replaced the surfactant solution and distributed quite homogeneously in both layers, despite the strong permeability contrast (see bottom of Fig. 7). This behavior can be explained by the fact that foam wetted the whole soil, and that difference in capillary pressure between the two layers was compensated. Moreover, whereas only some soil portions were contacted by the solution of oxidant when used alone, here the whole soil was contacted (see LPM in Fig. 4 and bottom right of Fig. 7). The absence of green color again demonstrates the absence of mixing between oxidant and surfactant solution, which plays in favor of a higher oxidation selectivity. However, Figure 7 also shows that the solution of oxidant did not propagate homogeneously in the whole foam. Indeed, the left side of the box (foam injection side) appears darker than in the centre. This higher water saturation around the foam injection point (entrance effect) was already reported (Ashoori *et al.*, 2011). Given that the oxidant concentration is proportional to water saturation of pores, then, the highest oxidant concentrations were for zones saturated with water (100%, left side of the sandbox). Conversely, the lowest concentrations were in the foam body where the final water saturation ranged from 20 to 35%. In the worst-case scenario, the difference in water saturation between zones indicates a maximal 5-times oxidant concentration difference across the sandbox. Results of oxidant delivery agree with § 3.1. For this process to succeed, the key is to focus on uniform foam propagation in order then to have a homogeneous oxidant distribution into the contaminated media.

3.3. Comparative study of foam injection in unsaturated sandbox with contamination contrast

3.3.1. Contaminated sandbox experiments

The behavior of foam entering in contact with growing contaminations, either as lenses or larger contaminated zones, is shown in Figure 8. However, the dark color of the coal tar did not allow to follow the foam propagation when too concentrated (GB7, "layer-type"). As stated before, the critical phase of the process is foam propagation. Hence, this part has focused on the latter and the further injection of oxidant is not presented.



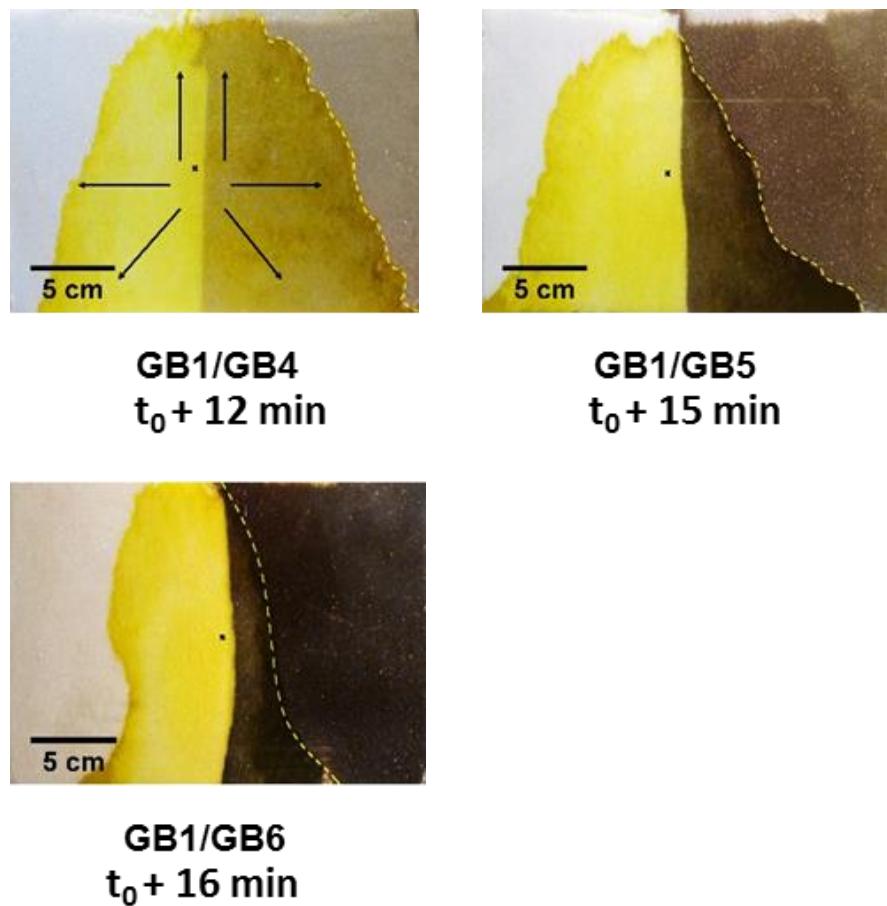


Figure 8. Surfactant foam propagation (yellow) in contamination contrasted sandboxes. Top photos were for “lens-type” contaminations and bottom photos were for “layer-type” contaminations. TPH concentrations ranged from 0.22 to 22 g.kg⁻¹. Foam was delimited by dashed lines in the contaminated areas. Black point indicated the foam injection output. Injection was stopped when foam reached the top limit of the sandbox. Arrows indicate the directions used to evaluate \bar{u}_{foam} . t_0 is the starting time for foam injection.

Foam spread into the sandbox forming a disc that increased in size becoming a dome-shape when it reached the bottom of the sandbox. Foam propagated both in contaminated and uncontaminated areas. However, \bar{u}_{foam} was lowered when contacting contamination. Either for lens or larger contaminated zones, an asymmetrical propagation of foam was observed for contamination concentrations above 0.22 g.kg⁻¹. This asymmetry was more significant for high contamination. When foam passed through the contaminated zone, its color changed from light to dark yellow. It indicates that surfactant foam solubilized hydrocarbons and possibly that water saturation has increased. The averaged foam velocity, \bar{u}_{foam} , was obtained from measurements in three directions from the injection point as shown by the arrows in Figure 8. Velocities were averaged independently for both the contaminated and clean sides. Then the ratios of \bar{u}_{foam} between contaminated

(\bar{u}_{contam}) and clean (\bar{u}_{clean}) zones were calculated and plotted vs. the TPH concentration as reported in Figure 9. The ratio $\bar{u}_{contam}/\bar{u}_{clean}$ decreased as the contaminant concentration increased for both contamination geometries. For the "lens-type" contamination, the effect remained modest: foam was slowed down in the contaminated zone from 4 to 17 % for TPH concentrations ranging from 0.22 to 22 g.kg⁻¹. For the "layer-type" contamination, foam was slowed down from 13 to 60% for TPH concentrations ranging from 0.22 to 11 g.kg⁻¹. This accentuated effect can be explained by the wider volumes of the contaminated areas and the larger amounts of contaminants that foam crossed in "layer-type" contamination. Mechanisms causing slowed down foam propagation in contaminated zones are further discussed in § 3.3.2.

Considering ISCO, a maximum TPH concentration around 10 g.kg⁻¹ was defined in technical specifications from the industrial partner. In the worst-case scenario (large contamination zone), foam would be slowed down by a maximum of 60% and hence would propagate about 3 times faster through the clean soil.

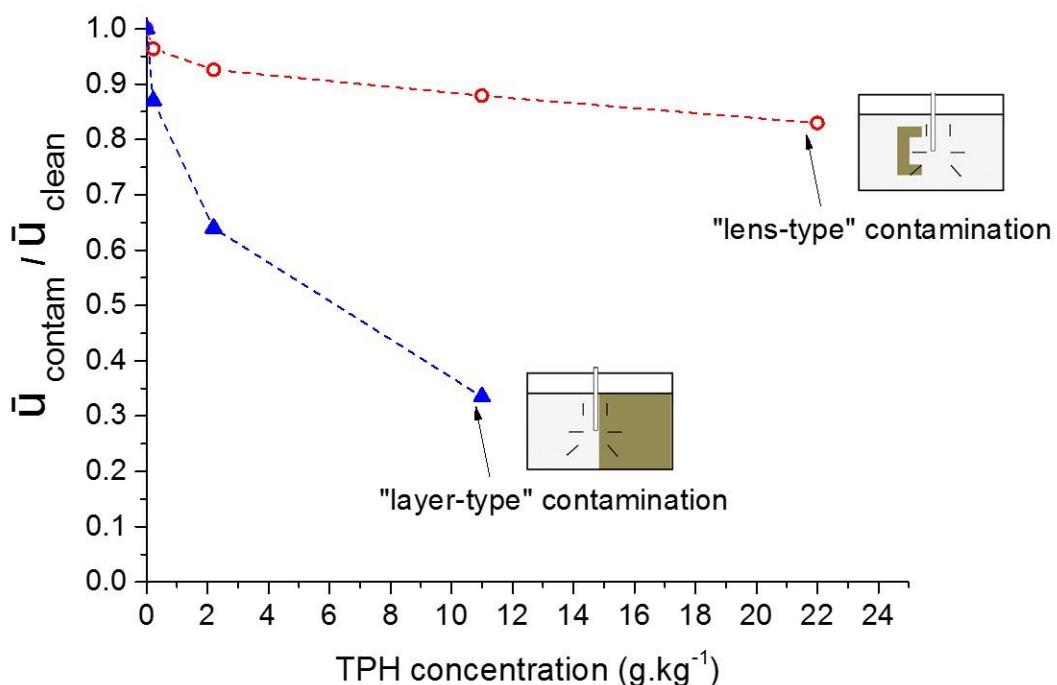


Figure 9. Effect of TPH concentration on foam propagation velocities ratio in contaminated and clean soils for "lens-type" contamination (○) and "layer-type" contamination (▲).

3.3.2. Complementary 1D-column tests for hydrocarbon contamination effects

To better understand foam behavior in sandbox experiments, foam was injected in 1-D columns filled with contaminated or clean soils. Temporal fractions of the liquid effluent were collected and analyzed.

Figure 10 reports the percentage of recovered surfactant concentration at soil outflow and inflow vs. PV of aqueous phase recovered. The progressive increase of surfactant concentration reveals surfactant losses due to adsorption onto glass beads (Casteel *et al.*, 1988; Chowdiah *et al.*, 1998; Estrada *et al.*, 2015; Gogoi, 2011). The adsorption was more important into the contaminated material. Indeed, surfactant concentration at outflow reached inflow concentration at about 1.75 PV for the clean soil, while more than 3 PV were required for the contaminated one. It may indicate larger surfactant adsorption onto contaminated glass beads, in agreement with previous report of higher surfactant adsorption onto oil-wet glass beads (Sanchez and Hazlett, 1992). The lower surfactant concentration in the aqueous phase explains the lower propagation rate of foam through the contaminated soils. In this case at 0.14 PV recovered, despite free surfactant concentration reduction, the latter was still 11-times higher than the CMC. Hence, since foamability is maximal around 4 to 8 times the CMC (Portois, 2018), bulk testing of column effluents did not show significant decrease of foamability over time because surfactant concentration always remained in sufficient quantity for foaming to occur.

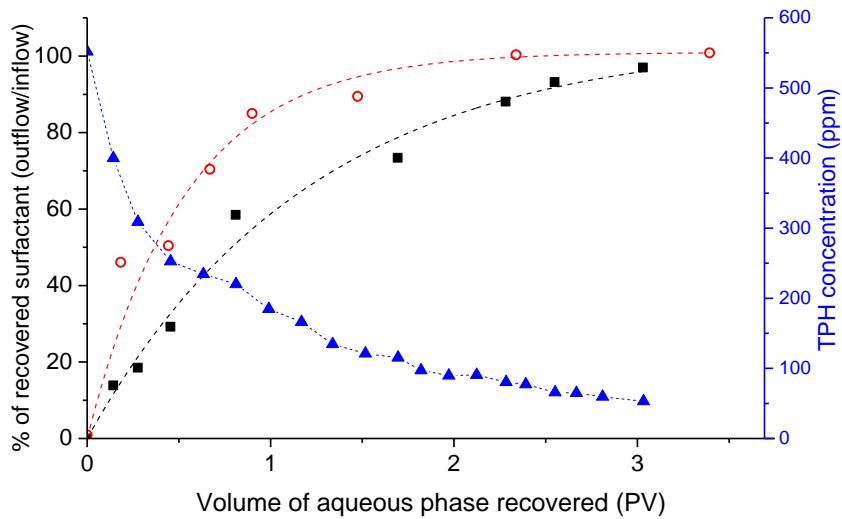


Figure 10. Evolution of the % of recovered surfactant concentration at soil outflow and inflow, for clean (GB3, ○) and contaminated (GB5, ■) columns experiments and evolution of the TPH concentration (▲) of the effluent fractions collected from the contaminated column (GB5). All parameters are plotted against the PV of aqueous phase recovered.

Figure 10 also reports the contaminant concentration carried by the aqueous phase of the foam. TPH concentration was maximal (\sim 550 ppm) for the first collected fractions, indicating the leaching of mobile hydrocarbons. Then, it decreased slowly with PV injected and reached \sim 50 ppm at 3 PV as the contamination decreased and got harder to remove (Johnson *et al.*, 2001; Rivas, 2006). This behavior is in agreement with previously reported pollutant extractions using foam (Casteel *et al.*, 1988; Couto *et al.*, 2009). Hydrocarbons are known to have detrimental effects on foam (Osei-bonsu *et al.*, 2015). This effect is a result of surface interactions between hydrocarbons and foam (Schramm, 1994; Simjoo *et al.*, 2013). It was shown to be more pronounced for low molecular weight hydrocarbons (Aveyard *et al.*, 1994; Nikolov *et al.*, 1986; Osei-bonsu *et al.*, 2015; Simjoo *et al.*, 2013). In this work, the contamination is a complex mixture between light and heavy hydrocarbons (§ 2.1), hence direct comparison with literature is difficult. Nevertheless, this destabilizing effect on foam lamellae depends on different parameters such as surfactant formulations indicating that foam film resistance could be further improved (Jensen and Friedmann, 1987; Osei-bonsu *et al.*, 2015).

Either for clean or contaminated material, variations in surfactant and contaminant concentrations were observed over the course of experiments. Hence, foamability and foam stability should have been affected. However, no significant variations of the latter were observed. When comparing average values for clean and contaminated soils, foamability was slightly hindered by the presence of contaminant (15% decrease). Conversely, foam stability did not seem to be affected since foam decayed at similar rate either for clean or contaminated materials. Those results agree with the moderate reduction of u_{foam} observed in contaminated zones. However, in bulk test, this effect did not seem to be proportional to TPH aqueous concentration, while, in sandboxes, u_{foam} decreased with increasing hydrocarbon concentration in soil (§ 3.3.1). Hence, it raises a common interrogation about the validity of bulk tests to understand foam behavior in porous media (Dalland *et al.*, 1994; Jones *et al.*, 2016).

4. Conclusions

Primary injection of foam was shown to enhance the lateral delivery of remedial reagents, in isotropic and anisotropic (permeability, contamination) soils. It led to a more uniform distribution of reagents into target zones. The two-step injection strategy we developed allows to use this technology even if surfactant and reagents would not be compatible. Indeed, contact between surfactant and oxidant solution is reduced since oxidant injection is made after the foam was distributed in the media. In permeability contrasted soils, foam enhanced reagent delivery in the HPM. The oxidant solution distribution was quite uniform across the foam occupied regions, regardless of the permeability contrast (1:18) of porous media. In contamination contrasted soils, foam propagated even in highly TPH contaminated soils (22 g.kg⁻¹). As for permeability contrast, foam in place can then be used to deliver reagents uniformly. However, in the heavily contaminated soils, results show that foam propagation, while happening, was slowed down up to 60%. The benefits of this technology will further be assessed in the future, by spatially monitoring oxidant distribution and PAH degradation in 2D-sandboxes. Finally, this technology will be assessed at field scale. It is expected to reduce the number of injection wells required for uniform reagent distribution, and to reduce the wasted amount of reagent that would leave the target zone.

5. Acknowledgements

This research was carried out as a part of the MOUSTIC project funded by the French National Research Agency (ANR).

Chapitre V. Distribution comparée de persulfate dans des sols réels anisotropes contaminés par des hydrocarbures

Ce chapitre est construit autour de la publication suivante : Bouzid, I., Maire, J., et Fatin-Rouge, N. (2018). Surfactant foam enhanced persulfate delivery for the remediation of unsaturated anisotropic soils contaminated by hydrocarbons. *Journal Of Hazardous Materials*. Soumis. n° HAZMAT-D-18-04250.

Introduction:

Les expériences d'injection réalisées les billes de verre ont permis de mettre au point une méthode d'injection séquencée de mousse et de solution oxydante. Cette dernière s'écoule alors uniformément dans le réseau liquide de la mousse en remplaçant la solution de surfactant. La solution oxydante persiste dans le milieu, bloquée par les bulles de gaz, pour lutter efficacement contre la gravité. L'objectif de ce chapitre est de se rapprocher de la réalité, en remplaçant les billes de verre par des sols réels insaturés et contaminés par un goudron sidérurgique. Trois milieux, ayant des perméabilités de 4, 91 et 1381 D, ont été utilisés à des degrés de contamination en hydrocarbures allant de 0 à 10 g.kg⁻¹. La distribution du persulfate en cellule 2D avec la méthode de délivrance à base de mousse a été comparée avec les méthodes traditionnelles (ISCO et S-ISCO) utilisant l'injection directe de solutions oxydantes dans les configurations sélectionnées dans le chapitre précédent.

Dans un premier temps, nous avons comparé les injections de persulfate par les différentes méthodes dans des milieux ayant une perméabilité de 91 D et présentant divers contrastes de contamination. Dans un second temps, la comparaison de la distribution de l'oxydant par les trois méthodes a été réalisée sur des milieux contaminés à 5 g.kg⁻¹, présentant des contrastes de perméabilités issus de zones constituées de sables grossiers et moyens d'une part, et de sables moyens et de limons d'autre part.

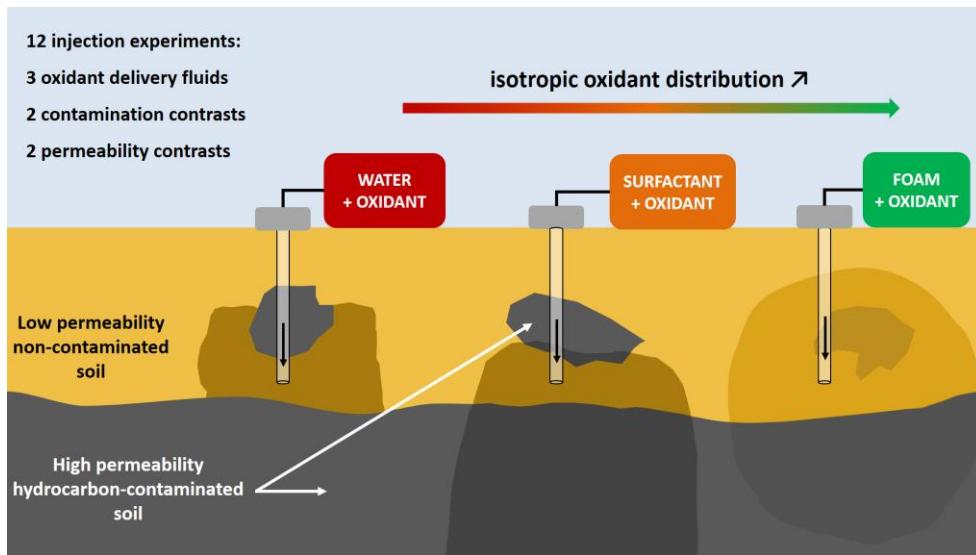
La distribution du réactif a été comparée visuellement et à travers la cartographie de sa concentration mesurée dans différentes zones de la cellule 2D. Ces cartographies ont été réalisées après démontage de la face avant de la cellule et échantillonnage exhaustif sur toute l'épaisseur du sol. Cette comparaison a été réalisée en tenant compte des effets de bords causés par la forte hydrophobicité des milieux. Il a été montré que ceux-ci peuvent altérer les observations visuelles lorsqu'on utilise des liquides ayant des tensions interfaciales élevées comme l'eau. Pour une meilleure interprétation des observations expérimentales, les angles de contact à l'interface des différents matériaux et fluides, les nombres capillaires des fluides injectés, ainsi que

le calcul du facteur d'isotropie pour les distributions du réactif qui prend en compte la distance de propagation et la concentration du persulfate ont été réalisés.

Cette comparaison dans des conditions plus réalistes entre les méthodes traditionnelles et la méthode développée à base de mousse, nous permet de mieux cerner les bénéfices qu'apportent cette dernière pour la délivrance uniforme de solutions oxydantes.

Surfactant foam enhanced persulfate delivery for the remediation of unsaturated anisotropic soils contaminated by hydrocarbons

Graphical abstract:



Abstract:

In situ delivery of liquid reagents in vadose is limited by soil anisotropy and gravity. The enhanced delivery of persulfate (PS), as oxidant, using surfactant solution (S-PS) and surfactant foam (F-PS) was compared at bench-scale to traditional water delivery (W-PS). The goal was to distribute PS uniformly in coal tar-contaminated unsaturated anisotropic soils (both in terms of permeability and contamination). Water proved to be the worst solution to deliver PS because of contaminated soils hydrophobicity. Surfactant addition enhanced PS-distribution into contaminated zones by reducing interfacial tension and inverting soil wettability. Regardless of the soil contamination contrasts (non-contaminated vs. $5 \text{ gTPH} \cdot \text{kg}_{\text{dry soil}}^{-1}$ and 1:10) or permeability contrasts (1:18 and 1:23), foam injection before PS solution injection led to the most uniform reagents delivery. While PS-concentration varied more than 5-times between zones using W-PS and S-PS, they varied less than 1.6-times when F-PS was used. Foam also significantly improved lateral and upward reagent delivery around the injection point. Finally, results show that the visual observation of fluid propagation can lead to misinterpretations as shown by comparison with accurate mapping of PS concentrations. This new foam-based method for delivery of active solutions ensures isotropic distribution of reagents in vadose, despite complex anisotropic conditions.

1. Introduction

Priority organic pollutants (POPs) are hazardous compounds. Their presence in contaminated soils and groundwater often result from spillages. Coal tar and creosote are viscous hydrocarbons that contain many POPs like polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Birak and Miller, 2009). Soils with such contaminations are notoriously difficult to treat because the contaminants are often tightly bound to the soil particles, which makes their release over decades (Hauswirth and Miller, 2014). The *in situ* environmental remediation (ISER) of subsoils contaminated by those compounds is growing, because it reduces risks associated to contaminants dissemination and hazards (USEPA, 2006).

Among the available ISER techniques suitable for these pollutions, thermal treatments, soil flushing with surfactant, biodegradation, and phytoremediation are often used. However, these techniques have their limitations (Ghosh and Singh, 2005; Sakulthaew *et al.*, 2014; USEPA, 2006; Vidonish *et al.*, 2016). *In situ* chemical oxidation (ISCO) is a growing technique for the remediation of hydrocarbon contaminated soils (US EPA, 2004). However, its efficiency is limited by the slow desorption of hydrophobic contaminants. The use of surfactants coupled with chemical oxidation (S-ISCO) was shown to enhance availability of hydrocarbons (Abtahi, 2018; Dahal *et al.*, 2016a; Dugan *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2013; Zheng *et al.*, 2016). However, the treatment efficiency is often hindered by the bad contact between oxidants and contaminants. In vadose zone, gravity and contrasts (permeability and hydrophilicity) limit the homogeneous and horizontal dispersion of reactants (Zhao *et al.*, 2016; Zhong *et al.*, 2011). Indeed, traditional water-based fluids in vadose zone are prone to vertical migration, capillary phenomena like capillary suction into small pores, and bypassing of hydrophobic contaminated zones.

Currently, there is a growing interest for the use of high viscosity shear-thinning fluids for soil remediation. Among them, surfactant foam was proven to be a promising fluid for ISER (Maire *et al.*, 2018c, 2015; Maire and Fatin-Rouge, 2017; Portois *et al.*, 2018), especially to deliver remedial amendments (Bajagain *et al.*, 2018; Shen *et al.*, 2011; Su *et al.*, 2015; Zhong *et al.*, 2011, 2010, 2009). Foam exhibits advantages of high viscosity, shear-thinning behavior and low density (Wang and Chen, 2012), making its propagation in vadose less affected by gravity and anisotropy. However, when carrying out foam-enhanced ISCO, the interactions between surfactant and oxidant, as well as the presence of hydrocarbon, may have detrimental effects on foam stability and on the selectivity of hydrocarbons oxidation (Bouzid *et al.*, 2017; Osei-bonsu *et al.*, 2015).

This work is part of the MOUSTIC project that focuses on the development of innovative technologies for the *in situ* remediation of unsaturated soils contaminated by petroleum hydrocarbons. In our previous works, an innovative surfactant foam-based technology was shown to strongly improve the control of PS-delivery and its residence into anisotropic unsaturated soils made of glass beads (Bouzid *et al.*,

2018a). PS was chosen as the oxidizing agent, because of its higher selectivity towards aromatic hydrocarbons (Bouzid *et al.*, 2017). Only few studies compared the use of water, surfactant and foam to deliver remedial agents, namely nanoscale zero-valent iron, calcium polysulfide and phosphate into porous media (Shi *et al.*, 2018; Su *et al.*, 2015; Zhong *et al.*, 2011, 2009). To the best of our knowledge, comparative study to deliver oxidizing agents using such fluids was never reported in unsaturated 2D-sandboxes contaminated with hydrocarbons. Moreover, the distribution of PS using the combined foam and solution technology presented here was never reported before. In this paper we assessed these points thanks to the achievement of accurate PS-concentration maps in sandboxes and visual observations that are compared in contamination- and permeability-contrasted soils. It aims to demonstrate the efficiency of foam-based technologies, in contrast to traditional delivery methods, in situations often observed in polluted sites.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

Zwitterionic surfactant Lauryl betaine (LB), used in our previous works (Bouzid *et al.*, 2018a, 2017), was used either directly for S-PS or to generate foams for F-PS. The contaminant was a liquid coal tar (density: 1.15) collected from a former steelwork industry. The coal tar composition is provided in Table SM.1. Briefly, the measured total petroleum hydrocarbon (TPH) indexes of the coal tar were 56.4 and 42.3%w for C5-C9 (volatile) and C10-C40 (semi-volatile) fractions of hydrocarbons, respectively. Sodium persulfate (>96%, Fisher Scientific) was used as oxidant. Analytical reagents were dichloromethane (>99%, Fisher), iodide and potassium iodide (99.9%, Fisher), barium chloride dihydrate (100%, VWR) elementary iron (Prolabo). All solutions were prepared with deionized water.

2.2. Soils

Two soils were used in this study: a silty (ST) and a sandy soil (SD), both locally sourced. The raw sandy soil was sieved under running water to collect a fine (FSD) and coarse fraction (CSD). These three soils were then artificially contaminated by coal tar according to Bouzid (2018a). Three levels of contamination were prepared (1, 5 and 10 g_{TPH}.kg⁻¹ dry soil) and the soils were aged for five months. The soils surface areas were estimated by calculation using the particle size distribution, assuming spherical particles. Pore radii were estimated to be equal to D₁₀/2 (10th percentile of grain size distribution) for each material assuming that, permeability is mostly affected by smaller grains (Terzaghi and Peck, 1964) and, that the pore size is not that different from grain size when particles packing is compact. The main characteristics of the soils used in this study are summarized in Table 1.

Table 1. Main characteristics of the soils used in this study

Soil	Permeability k (μm^2)	Grain size D_{10} - D_{90} ^(a) (μm)	Porosity ϕ (%)	Hydrocarbon concentration ($\text{g} \cdot \text{kg}_{\text{dry soil}}^{-1}$)	Surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$)
ST5	4	0.98 - 305	46	5	14.80
FSD0	90	244 - 1113	36	0	4.88
FSD1	90	244 - 1113	36	1	4.88
FSD5	90	244 - 1113	36	5	4.88
FSD10	90	244 - 1113	36	10	4.88
CSD5	1362	1306-2179	36	5	1.43

(a) D_{10} and D_{90} correspond to the 10th and 90th percentile of grain size distribution, respectively.

2.3. Experimental set-up

The experimental set-up used for fluids injection experiments is presented in Figure 1.

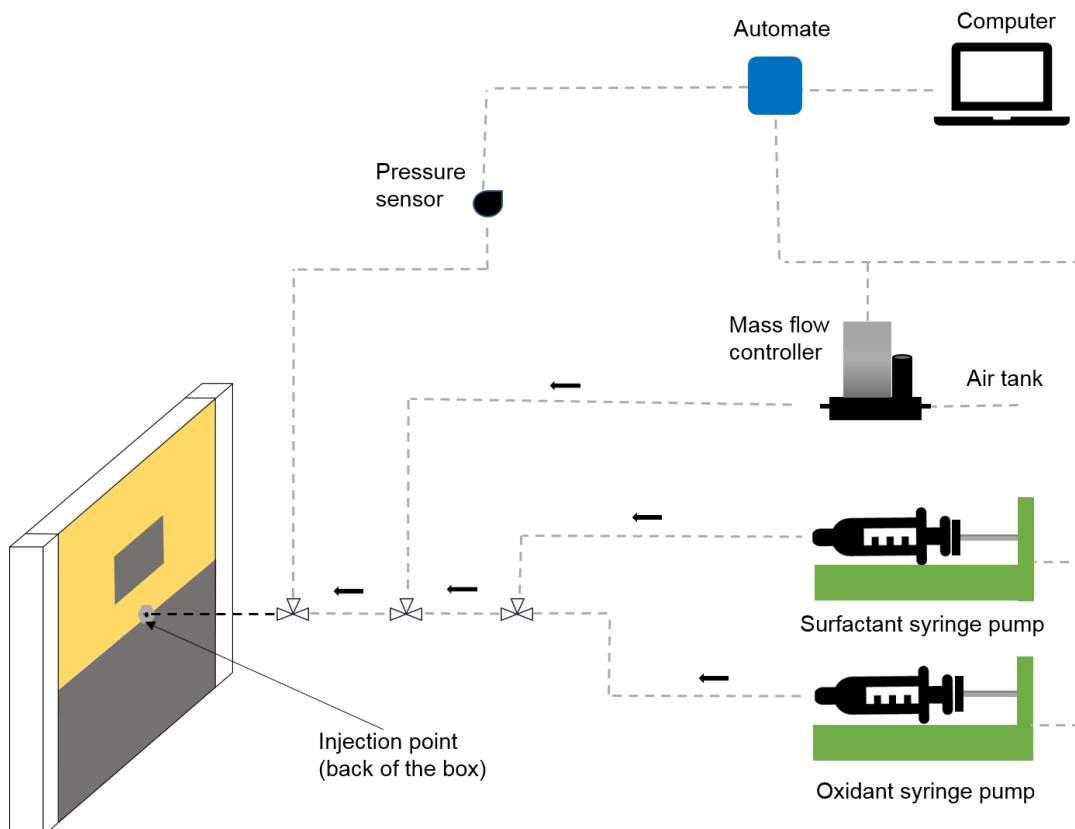


Figure 1. Scheme of the experimental set-up for fluids injection in packed sandbox.

Soils were packed in a PMMA 2D-sandbox (internal dimensions of 25 cm wide, 2 cm thick, and 18 cm high). The front side was removable thanks to screws and gasket. Soil was compacted using rubber stick while filling. Top lid and gasket were then tightly held using clamps to ensure perfect sealing. All experiments were conducted in unsaturated conditions.

Four anisotropy-cases were studied: two contamination contrasts where soil permeability was set at $90 \mu\text{m}^2$ and two permeability contrasts with contamination set to $5 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$. As shown in Fig. 1, the materials were set as two horizontal layers (9 cm high). A small rectangular lens (6 cm wide x 3 cm high) of the bottom layer material was embedded within the upper layer. The selected configurations are summarized in Table 2.

Table 2: Summary of the sandbox experiments for persulfate delivery.

Contrast	Upper layer soil	Bottom layer soil	Embedded lens soil
C1: contamination 1 st case: clean and moderately contaminated soil	FSD0 $90 \mu\text{m}^2$ $0 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$	FSD5 $90 \mu\text{m}^2$ $5 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$	FSD5 $90 \mu\text{m}^2$ $5 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$
C2: contamination 2 nd case: contrast of 1:10	FSD1 $90 \mu\text{m}^2$ $1 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$	FSD10 $90 \mu\text{m}^2$ $10 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$	FSD10 $90 \mu\text{m}^2$ $10 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$
P1: permeability 1 st case: contrast of 1:18	FSD5 $90 \mu\text{m}^2$ $5 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$	CSD5 $1362 \mu\text{m}^2$ $5 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$	CSD5 $1362 \mu\text{m}^2$ $5 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$
P2: permeability 2 nd case: contrast of 1:23	FSD5 $90 \mu\text{m}^2$ $5 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$	ST5 $4 \mu\text{m}^2$ $5 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$	ST5 $4 \mu\text{m}^2$ $5 \text{ g}_{\text{TPH}}\cdot\text{kg}^{-1}$

All fluids were injected in the back center of the sandbox by an opening (i.d. 0.8 mm, Fig. 1). Solutions and gas injection syringe pumps, and pressure monitoring were as in (Bouzid *et al.*, 2018a).

2.4. Injection procedures

2.4.1. Foam injection

Prior to PS injection, foam was formed into the soil (Bouzid *et al.*, 2018a). For C1, C2 and P2, foam was injected by the solution alternating gas method (SAG), since it requires the lowest pressure for injection in soils with such permeability (Maire *et al.*, 2018a, 2015). Slugs of air and surfactant (1%w) were injected in alternation. Flow rates and volumes per cycle were 70 and 2 ml.min⁻¹ and 5 and 0.2 ml for gas and surfactant, respectively. For P1 experiment, due to the presence of the highly permeable CSD5, foam was pre-generated by co-injecting surfactant and gas through a pre-column (9 cm) filled with FSD0. For pre-generated foam, flow rates were 700 ml.min⁻¹ and 8 ml.min⁻¹ for gas and surfactant solution (1%w), respectively (Foam quality, FQ=99%). A pressure limit at 100 kPa.m⁻¹ was set for injection in each experiment to avoid soil fracturing or heaving (US EPA, 1993).

2.4.2 Persulfate injection

Non-activated PS (10 g.L⁻¹) was delivered in three forms with increasing complexity: solubilized in water (W-PS), in LB (1%w) surfactant solution (S-PS), or as solution in water delivered after foam injection (F-PS). The injected PS-concentration was chosen mainly to limit dilutions for soil analyses used to map PS delivery. In fact, PS-concentration does not affect foamability of the surfactant even at high concentrations close to its solubility limit (Bouzid *et al.*, 2017).

For each situation, the volume of PS solution injected was the same for the three delivery fluids to allow comparison. The injected volume of PS solution was the volume that filled the foam occupied area and moved surfactant from the network of lamellae. It was estimated according to F-PS experiments (Bouzid *et al.*, 2018a). This was achieved by calculating the porous volume of soil occupied by foam using the ImageJ software. The final water saturation of the soil after foam injection (30%) was not considered. Injected volumes PS solution were 80, 120, 90 and 50 ml for C1, C2, P1 and P2, respectively.

2.5. PS analysis in sandboxes

2.5.1. PS-distribution in contaminated anisotropic sandboxes

For all injection experiments, pictures of the sandbox were taken periodically (see Fig. SM.1 and SM.2). However, evaluating the oxidant distribution only visually is inaccurate, especially for C1 and P2 when using W-PS. To overcome this limitation, PS-concentrations were locally measured across the sandbox. Soil was thoroughly sampled after the removal of the sandbox's front face. Mapping of PS-concentrations ($\text{g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$) was carried out for each sample for the three fluids and four configurations (C1, C2, P1, P2) after injection as follows: 10 g of soil were removed throughout the cross section at a given position into the sandbox, then placed in 250 mL flasks with 100 mL of deionized water. Flasks were then shaken using an orbital shaker for 30 min to extract PS into the water phase (Cunningham *et al.*, 2013). Then, samples were filtered through Whatman paper. Filtrates were analyzed. Elementary iron was added to filtrates and heated to 60°C for 24h to reduce persulfate into sulfate. Total sulfur measurements were carried out by turbidity measurements according to (Wimberley, 1968) to take into account any possible PS consumption. PS-concentrations were reported on a map for each experiment. Local water saturations in soil were estimated by weighing recovered samples after the experiment and after drying them in an oven at 100°C until weight stabilized.

To accurately evaluate PS-distribution, the isotropic distribution factor, (I_f , dimensionless) was calculated according to Eq.1. The I_f is the persulfate concentration-weighted ratio of its propagation distances in the vertical and horizontal directions from the injection point, which allows a correct comparison between experiments.

$$I_f = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i C_i)^2}{\sum_i (y_i C_i)^2}} \quad (1)$$

where x_i and y_i are the horizontal and vertical directions from the central injection point, respectively. C_i is the PS-concentration at a given distance from the injection point. Herein, the optimal value for I_f is 1, representing an isotropic reagents distribution and meaning that the horizontal and vertical distribution of PS are equal. In contrast, high or low I_f -values indicate an anisotropic distribution of reagents around the injection point.

The capillary number (N_c , dimensionless) is defined as the ratio of viscous forces to capillary forces. N_c is defined by Eq.2 and was calculated for each PS-delivery fluid (Jeong, 2005).

$$N_c = \frac{\mu u}{\gamma} \quad (2)$$

where μ is the injected fluid apparent viscosity (Pa.s), u is the fluid velocity ($m.s^{-1}$), and γ is the interfacial tension (IFT) at the air/solution interface ($N.m^{-1}$). It allows a quantitative assessment of forces controlling the remedial fluid propagation. Here, flow rates for W-PS, S-PS and surfactant when injecting foam were unchanged ($Q=2 ml.min^{-1}$). The effective viscosity of the foam was estimated for C1 and C2 experiments from the Darcy Law:

$$\eta_{foam} = \frac{kA}{Q} \cdot \nabla P \quad (3)$$

where A is the cross-section used by foam to propagate, ∇P is the pressure gradient, and k the soil permeability.

2.6. Contact angles and interfacial tension measurements

The contact angle θ , at which an air–water interface meets a solid surface (Murray and Darvell, 1990) (Fig. 2), is an important measurement directly linked to surface wettability, which controls the rate and amount of spontaneous imbibition of water by soil (Amirpour *et al.*, 2015). It can be calculated using the Young equation (Zhou *et al.*, 2016):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{nw-s} - \gamma_{w-s}}{\gamma_{nw-w}} \quad (4)$$

where w , nw and s are the liquid wetting and non-wetting phases, and the solid phase, respectively. Solid phases in this study were the different soils presented in Table 1. The wetting and non-wetting phases were air and/or water-based solutions depending on the experimental conditions (see §2.7 for details). θ values less than 90° indicates a water-wetting character of the solid phase, or an oil-wetting character if higher. The latter impeding the spontaneous infiltration of the liquid phase into the porous medium.

θ were measured using the modified sessile drop method (Bachmann *et al.*, 2000). Soil sample was first sieved through $630 \mu m$ sieve then gently pressed on adhesive tape. Photographs were taken, then θ were measured using ImageJ. All reported θ were an average of eight measurements. θ were measured for all six soils using PS in water or in surfactant.

The IFT at the air/solution interface was measured for W-PS and S-PS solutions using the pendant drop method. Details are given elsewhere (Maire and Fatin-Rouge, 2017).

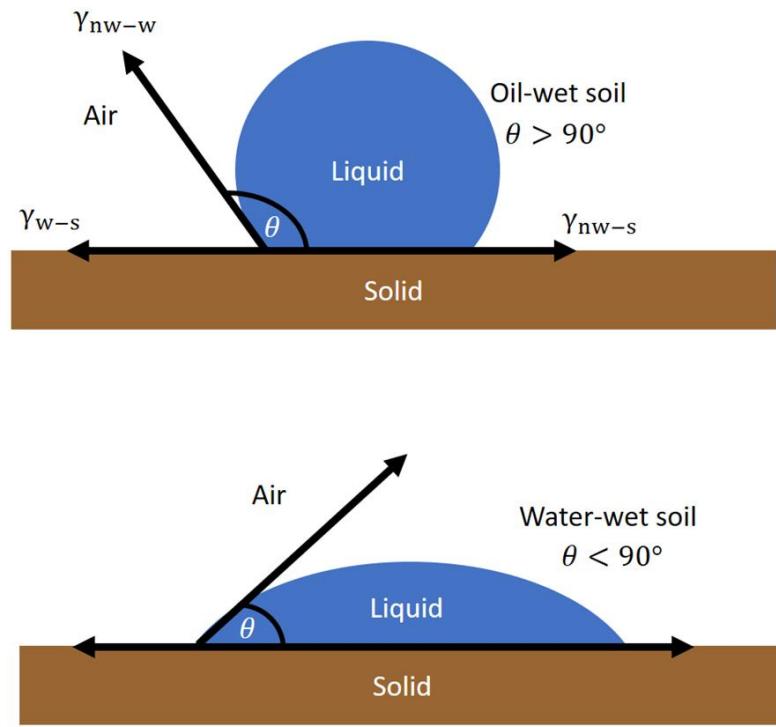


Figure 2. Liquid drops on planar oil-wet and water-wet surfaces.

2.7. Liquids entry pressure calculations

Fluids circulation in porous media is dominated by capillary forces (Bennion *et al.*, 1996). The entry capillary pressure in pores is given by the Young–Laplace equation (Joekar-Niasar *et al.*, 2008):

$$P_{ce} = \frac{2\gamma}{R} \cos \theta_w \quad (5)$$

where θ_w is the contact angle of the wetting phase and R is the pore radius.

The non-wetting phase flows into the porous medium when the capillary pressure ($P_c = P_{nw} - P_w$) exceeds P_{ce} .

For water-wet soils ($\theta < 90^\circ$), the wetting phase is the liquid, the non-wetting phase is the air and $\theta_w = \theta_{liquid}$. Air replacement by water occurs when P_c remains lower than P_{ce} .

$$P_c < P_{ce} \leftrightarrow P_{nw} - P_w < P_{ce}$$

$$P_{air} - P_{liquid} < \frac{2\gamma}{R} \cos \theta \leftrightarrow P_{liquid} - P_{air} > - \frac{2\gamma}{R} \cos \theta \quad (6)$$

which gives the excess of pressure that should be applied to liquid (compared to air) in order it propagates into the soil.

For oil-wet soils ($\theta > 90^\circ$), the wetting phase is the air and the non-wetting phase is the liquid, so $\theta_w = \theta_{air} = 180 - \theta_{liquid}$ and then $\cos \theta_{liquid} = -\cos \theta_{air}$ which explains the change of sign in the right side of Eq.6.

3. Results and discussions

3.1. Contact angle evolution with contamination, permeability and surfactant presence

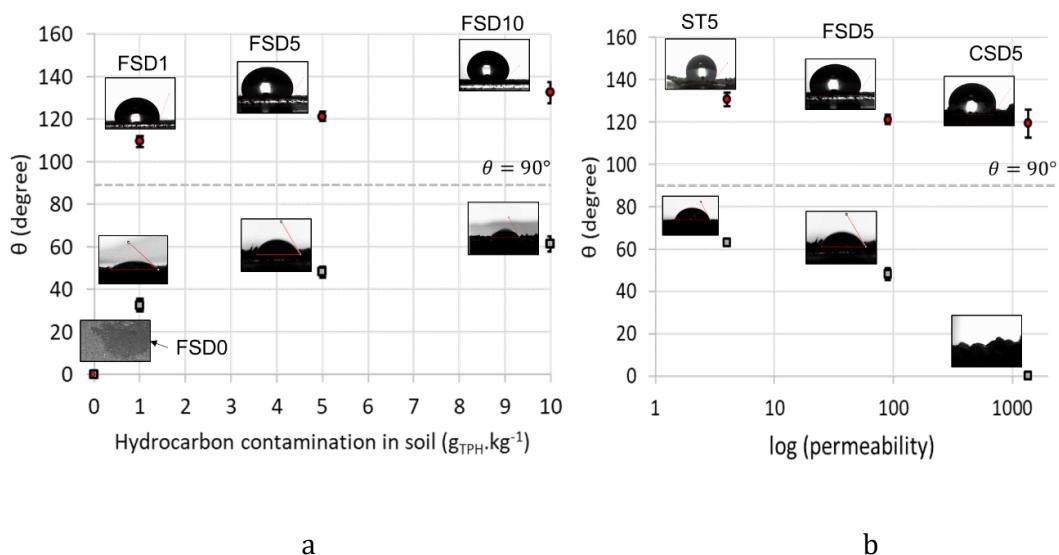


Figure 3. Contact angles (θ) measurements for soils used in this study: a) $90 \mu\text{m}^2$ - permeability FSD soils with different hydrocarbon contamination levels (FSD0 – FSD10) and b) $5 \text{ g}_{\text{TPH}} \cdot \text{kg}^{-1}$ contaminated soils with different permeabilities (ST5 – CSD5). PS in water (W-PS, ●) and PS in surfactant (S-PS, ■).

The evolution of contact angles with water and surfactant for soils used in this study is presented in Fig. 3. The non-contaminated sand was totally water-wet for both water and surfactant ($\theta = 0^\circ$). In absence of surfactant, θ were above 90° for all the contaminated materials because of their hydrophobicity. For the contaminated $90 \mu\text{m}^2$ soil (Fig. 3a), θ (and then hydrophobicity of the soil) increased from 115° to 130° for hydrocarbon concentrations ranging from 1 to $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, showing that the more contaminated, the more hydrophobic the soil is.

The addition of surfactant in the aqueous solution decreased θ for all contaminated soils below 90° , indicating the alteration of wettability from oil-wet to water-wet (Fig. 3a and 3b) (Ayirala *et al.*, 2006). θ increased from 35° to 61° for hydrocarbon concentrations ranging from 1 to 10 g.kg^{-1} , respectively.

3.2. Contamination contrasted sandboxes

Persulfate concentration maps for C1 and C2 are plotted in Figure 4.

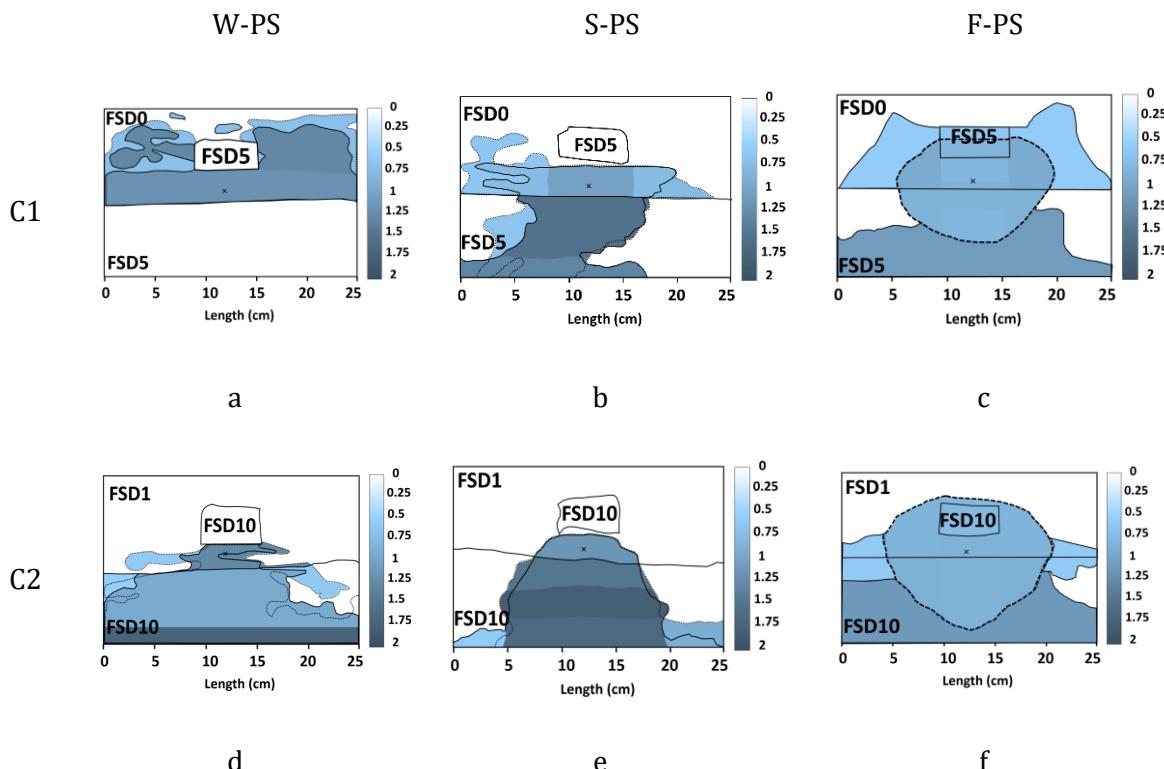


Figure. 4. Persulfate concentration map ($\text{g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$) in contamination contrasted sandboxes. Black cross indicates the injection point. Solid, and dotted lines represent the wet areas at the front and back sides, respectively. For F-PS experiments, dashed lines represent the foam limit. PS-concentrations varied from 0 (white) to $2 \text{ g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$ (dark blue).

3.2.1. Contamination contrast between clean and moderately contaminated soils (C1)

When W-PS was used as a delivery fluid, it propagated only in the non-contaminated area (Fig. 4a). No entrance into the contaminated zones was noticed. Two mechanisms occur: on the one hand, in the clean zone, soil was strongly water wet ($\theta=0^\circ$, Fig. 3a) and capillary suction attracted water within the pore spaces.

Comparing the evolution of $P_{liquid} - P_{air}$ for W-PS and S-PS in the studied soils (Fig. 5), the negative value of $P_{liquid} - P_{air}$ (-1180 Pa) confirms capillary suction. On the other hand, the hindering water flow into the contaminated soil was emphasized because of its high hydrophobicity ($\theta=120^\circ$, Fig. 3a), and the higher capillary pressure required for the liquid to flow into it (613 Pa). PS-distribution within the flushed area was heterogeneous, and its concentration varied 2.3-times between lowest and highest PS-concentrations ($0.63 \text{ g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$ vs. $1.47 \text{ g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$). This could be explained by local soil heterogeneity, affecting water saturation. For water-delivered PS in contamination contrast C1, the I_f -value, obtained on visual observations is inaccurate, since water only propagated in the clean soil. The driving forces controlling W-PS-distribution in this case were mainly capillary forces, which were high for FSD0 and negligible in FSD5.

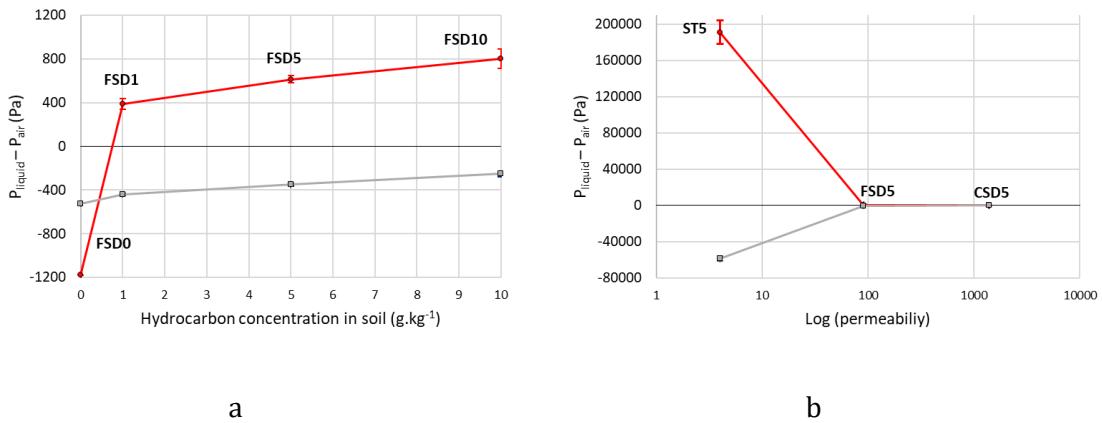


Figure 5. Evolution of $P_{liquid} - P_{air}$ with hydrocarbon concentration for W-PS (●) and S-PS (■) calculated from eq. 6: a) $90 \mu\text{m}^2$ permeability FSD soils with different contaminations levels (FSD0 – FSD 10) and b) $5 \text{ g}_{\text{TPH}} \cdot \text{kg}^{-1}$ contaminated soils with different permeabilities (ST5 – CSD5).

When LB was added to PS (S-PS), the liquid penetrated both the non-contaminated and contaminated layers. PS-distribution was quite enhanced compared to W-PS, (Fig. 4b), thanks to two mechanisms. First, reduction in the air-water IFT from 72 to 32 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ led only to a slight increase in N_c from 3.68×10^{-5} for W-PS and S-PS, respectively (Table 3), meaning that the effect of capillary forces was reduced twice. Second, surfactant adsorption reversed soil's wettability from oil-wet (120°) to water-wet (48°) (Ayirala *et al.*, 2006; Nwidee *et al.*, 2017). The value of $P_{liquid} - P_{air}$ dropped significantly from 613 to -351 Pa for water and surfactant, respectively, for a $5 \text{ g}_{\text{TPH}} \cdot \text{kg}^{-1}$ contamination (Fig. 5a). This change to water-wet behavior promoted the spontaneous imbibition of the contaminated zone. Hence, surfactants proved to be beneficial for enhancing PS-delivery in hydrocarbon contaminated soils as previously reported (Bajagain *et al.*, 2018). Nevertheless, in non-contaminated soil (FSD0) when using surfactant, $P_{liquid} - P_{air}$ was lower for water (-1180 Pa vs. -524 Pa). Hence, in

non-contaminated soils, the presence of surfactant is not beneficial to PS-delivery. Within the wet zone, as observed in absence of surfactant, PS-concentrations were heterogeneous and varied 2.8-times from $0.58 \text{ gPS.kg}_{\text{soil}}^{-1}$ to $1.64 \text{ gPS.kg}_{\text{soil}}^{-1}$. According to Fig. 6 which summarizes I_f -values, I_f was equal to 1.72 for S-PS. Despite a great enhancement compared to W-PS, the PS-distribution was still anisotropic, and its horizontal distribution was more important than its vertical one. For both water and surfactant, the contaminated lens embedded in the upper layer was not swept by oxidant.

Table 3. Main characteristics of PS-delivery fluids used in this study

PS-delivery fluid	$\mu (10^{-3} \text{ Pa.s})$	$\gamma (\text{mN.m}^{-1})$	$N_c (10^{-5})$
W-PS	1	72	3.68
S-PS	1	32	8.28
F-PS	168	32	1391

Contamination contrasted media only slightly affected the propagation of foam , which flowed in every direction around the injection point (Fig. 4c) with no viscous fingering, as reported previously (Bouzid *et al.*, 2018; Su *et al.*, 2015; Tsai *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2016a; Zhong *et al.*, 2011a). In contrast to water and surfactant, foam propagation was mainly controlled by its strong viscosity and shear-thinning behavior that overcome gravitational effects and fingering (Rossen, 1990) and efficiently swept the contaminated lens situated above the injection point. In the meantime, N_c , increased at least 150-times between S-PS and F-PS as reported in Table 3, improving the sweeping efficiency of the foam (Jeong and Roosevelt, 2000). Surfactant drainage was observed as explained previously (Bouzid *et al.*, 2018a).

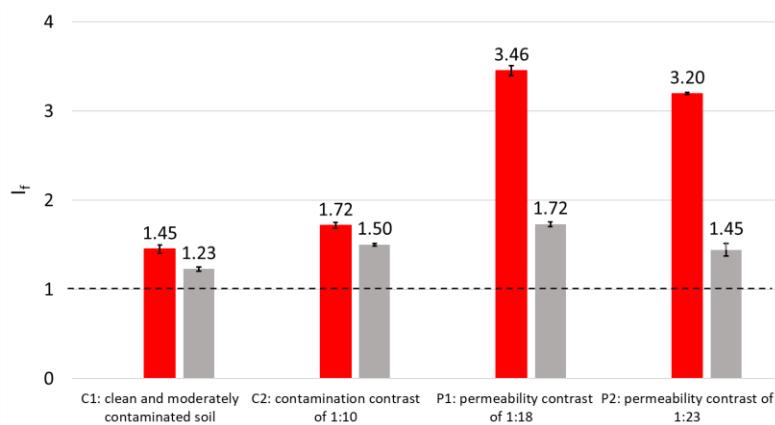


Figure. 6. Isotropic delivery factor (I_f) values for contamination contrasts (C1 and C2) and permeability contrasts (P1 and P2) experiments for S-PS (red) and F-PS (gray). Horizontal dashed line at $I_f = 1$ represents an ideally isotropic PS-distribution.

To maximize oxidation selectivity, PS was injected only once foam was set in place as previously described (Bouzid *et al.*, 2018a). Horizontal and vertical distribution of PS were roughly equal as the I_f -value was equal to 1.50 (Fig. 6). PS-concentration was very homogeneous inside the foam network and varied less than 1.3-times from 0.80 to 1.03 $\text{g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$ (Fig. 4c). This value of 1.03 $\text{g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$ was the maximal PS-concentration that can be delivered considering both the injected PS-concentration (10 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) and a typical water saturation of 30% after foam injection. To deliver higher PS-concentrations per kg of soil using foam, larger initial PS amounts have to be used. The PS-concentrations in soil were higher in the liquid drainage zone outside the foam than inside, because of higher water saturation. Nevertheless, the injection of an excessive volume of PS can be avoided by better evaluating the volume of water to replace in the foam zone. PS remains trapped in place despite foam decay with time because water was held by capillary forces. This was visually confirmed by letting one experiment age for four weeks.

3.2.2. Contamination contrast of 1:10 between contaminated zones (C2)

When injecting W-PS, the solution distributed heterogeneously around the injection point. PS flowed mostly downward and accumulated at the bottom of the sandbox, (Fig. 4d). The high hydrophobicity of soils (see contact angles of 115 and 130° for FSD1 and FSD10, respectively in Fig. 3a) caused an important edge effect and led to water to not propagate into the soil. Indeed, when using water, the edge effect altered the visual observations that were no longer representative of actual PS-concentrations. Water propagated preferentially along the cell walls which were more wettable than the soil. Fig. 7 compares the visual propagation of PS and its actual concentrations (see Figs. SM. 1 and SM. 2 for the rest of the experiments). Visually, one can conclude that water propagated in the whole contaminated bottom layer quite uniformly saturating it (Fig. 7a). However, this visual observation was inaccurate since PS concentration was very low (1 $\text{g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$) in this area, as confirmed by the PS-concentration map (Fig. 7b). As a result, experimenters should beware of edge effect that might not be always representative of reality.

PS-concentrations within the flushed area were highly heterogeneous since a variability of 6.84 was noticed (Fig. 4d). Calculated $P_{\text{liquid}} - P_{\text{air}}$ were high for both soils and increased with contamination level from 389 to 802 Pa for FSD1 and FSD10, respectively. It explains the difficulty of water to flow into hydrophobic zones, and then inefficiency to deliver persulfate. For water-delivered PS in contamination contrast C2, I_f cannot be calculated since water only propagated between cell face and hydrophobic soil without penetrating it.

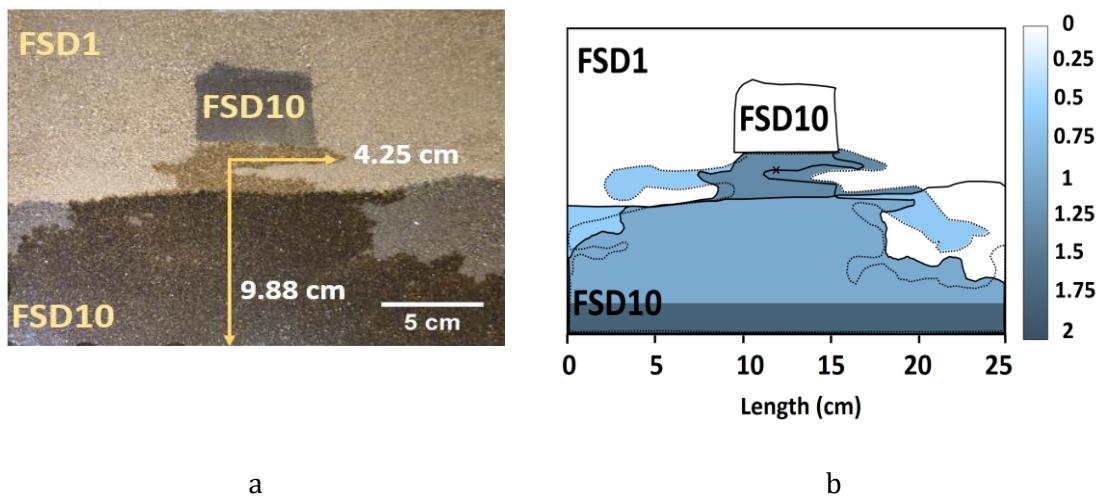


Figure 7. Comparison between: a) visual PS propagation and b) PS-concentration map ($\text{g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$). Experiment is W-PS injection in C2.

PS-delivery was more uniform with surfactant (Fig. 4e). No preferential paths or edge effects were observed in this case. Contamination contrast of 1:10 had no effect on surfactant propagation, since it successfully penetrated the contaminated zones. As shown in Fig. 4e, the addition of surfactant inverted the wettability of the hydrophobic soils and θ dropped from 115 and 130° to 35 and 61° for FSD1 and FSD10 (Fig. 3a) causing the decease of $P_{\text{liquid}} - P_{\text{air}}$ from 802 to -251 Pa for FSD10 with water and surfactant, respectively. However, gravity still had important effects on the liquid propagation, since the contaminated FSD10 lens was not swept. Although PS-distribution was enhanced compared to water, its concentration remained heterogeneous in the flushed area and varied 3.6-times. In presence of surfactant, I_f was closer to one (1.45, Fig. 6).

Foam delivery around the injection well was much more isotropic (Fig. 4f) similarly to C1, and PS-concentrations varied in a narrow range from 0.76 to 1.03 $\text{g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$. Foam distribution was not affected by the contamination contrast of 1:10. However, I_f varied from 1.23 to 1.50 for C1 and C2, respectively. The slightly lower I_f in C1 may be explained by the presence of a non-contaminated soil where foam propagated more easily.

3.3. Permeability-contrasted sandboxes

Persulfate concentration maps for P1 and P2 are plotted in Figure 8.

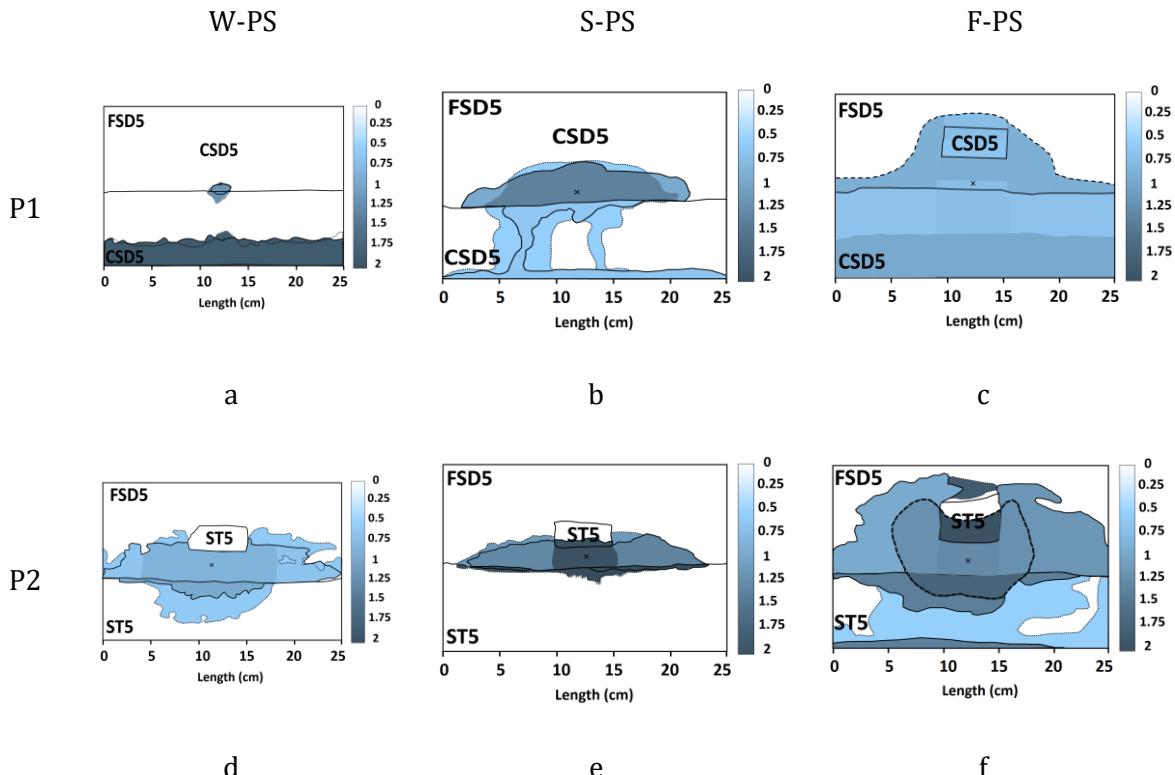


Figure. 8. Persulfate concentration map ($\text{g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$) for permeability-contrasted sandboxes. Black cross indicates the injection point. Solid, and dotted lines represent the wet areas at the front and back sides, respectively. For F-PS experiments, dashed lines represent the foam limit. PS-concentrations varied from 0 (white) to 2 $\text{g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$ (dark blue).

3.3.1. Permeability contrast of 1:18 (P1)

In this configuration, when injecting PS with water, the solution accumulated in the most permeable bottom layer (Fig. 8a). Downward water flow resulted from the low capillary retention caused by the large pore throats of the soil. The transport was only controlled by gravity. Despite smaller pore size, the upper layer was avoided because of its high hydrophobicity ($\theta = 120^\circ$, Fig. 3b), and higher $P_{\text{liquid}} - P_{\text{air}}$ (613 Pa). PS-concentration was maximal at the bottom of the sandbox ($2 \text{ g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$) since the latter was completely saturated. In this case, since no horizontal PS-distribution was observed, If value was zero.

The addition of surfactant had similar effects as presented in §3.2.1 and 3.2.2, causing the inversion of soils wettability, since θ decreased to 48° and 0 for FSD5 and FSD10, respectively. The value of $P_{\text{liquid}} - P_{\text{air}}$ dropped from 613 to -351 for 5

$\text{g}_{\text{TPH}} \cdot \text{kg}^{-1}$ and from 101 to -98 Pa for $10 \text{ g}_{\text{TPH}} \cdot \text{kg}^{-1}$, for water and surfactant, respectively (Fig. 5b). This led to higher suction of the surfactant in both layers and better horizontal oxidant distribution compared to water alone (Fig. 8b). However, in CSD5, gravity forces still had strong effects and altered the migration of the surfactant as preferential pathways were observed into the bottom layer. The If-value was high (3.46, Fig. 6) and PS-concentrations remained very heterogeneous as they varied more than 5-times and were lower in CSD5 confirming the lower water saturation in this zone. Either with water or surfactant, the contaminated lens above the injection point was not swept, as for C1 and C2.

When pre-generated foam was injected, it propagated within all the contaminated soils, similarly to C1 and C2, regardless of the permeability contrast of 1:18. Both layers and the contaminated lens were efficiently swept (Fig. 8c). However, a slight effect of the permeability contrast on the foam propagation rate was noticed since it propagated faster into the high permeability soil. As shown in Fig. 6, If was closer to one (1.73). It illustrates the relatively isotropic distribution of PS using the foam-based method used here. The PS-concentration was homogeneous inside the foam network and varied only 1.6-times. A slightly higher PS-concentration was obtained in the bottom part of the sandbox, due to drainage. Nevertheless, PS-distribution could be further enhanced by avoiding this accumulation, as explained in §3.2.1.

3.3.2. Permeability contrast of 1:23 (P2)

For water-delivery PS, important edge effects were observed as in C2. The high hydrophobicity of the soils (θ -values of 120 and 130° for FSD5 and ST5, respectively, Fig. 3b), and small pores of ST5 caused the same edge effect explained in 3.2.2. Calculated values of $P_{\text{liquid}} - P_{\text{air}}$ were 613 and 191020 Pa for FSD5 and ST5, respectively (Fig. 5b). The huge contrast of $P_{\text{liquid}} - P_{\text{air}}$ values between FSD5 and ST5 led to the complete avoidance of the latter layer by water. As for C1 and C2, it was not possible to calculate the If-value in this case. However, a variability of 2.8-times was obtained for PS-concentrations. Moreover, the low PS-concentrations (max $1 \text{ g}_{\text{PS}} \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$) shows that PS propagated mainly along the cell walls.

When PS-delivery was improved with surfactant, no edge effect was observed as confirmed by PS-concentration map (Fig. 8e). However, surfactant only propagated 2 cm vertically in ST5 and it spread horizontally into the more permeable layer (FSD5). In contrast to what was observed for C1, C2 and P1, adding surfactant did not seem to inverse wettability of the low permeability soil as expected from θ -values from 130° to 63° (Fig. 3b). Indeed, $P_{\text{liquid}} - P_{\text{air}}$ value should have theoretically decreased from 3207 to -58775 Pa (Fig. 5b) and surfactant should have been sucked preferentially in this zone. However, oxidant only accumulated in the most permeable upper layer. Silt had a higher specific surface than sand ($14.8 \text{ vs. } 4.88 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{soil}}^{-1}$, Table 1), causing higher surfactant adsorption (Robert *et al.*, 2017; Wang and Mulligan, 2004). Hence,

wettability inversion was probably slower in this zone, compared to the high permeability layer, further emphasizing the phenomenon. It led to the very bad If-value of 3.20. Within the wetted zone, PS-concentrations were heterogeneous and maximal near the injection point ($1.98 \text{ gPS.kg}_{\text{soil}}^{-1}$).

Using foam, and in contrast to the previous experiments using foam, a complex behavior was observed for fluids propagation (Fig. 8f). Conversely to water and surfactant, foam distributed in both media; however, an important asymmetric shape was observed. As in the permeability contrast experiments, foam propagated more easily in the most permeable zones due to larger pore throats (Wang and Mulligan, 2004). Moreover, the progression in the low permeability zone was slowed down by higher destabilization rates caused by increased specific surfaces. Drainage was observed in both layers as previously. Once PS was injected, it distributed in the area occupied by foam and beyond. In contrast to previous observations with foam, here the PS-distribution was not so homogeneous. As seen in Fig. 8f, a variability of 2.9-times was observed in PS-concentrations. However, it is still satisfying since PS successfully distributed into the ST5 zones too. In those ST5 zones, PS-concentration of $2 \text{ gPS.kg}_{\text{soil}}^{-1}$ was observed. It is beyond the maximal value expected within foam ($1.03 \text{ gPS.kg}_{\text{soil}}^{-1}$), showing foam destabilization since such concentrations can be obtained only when solution saturates the pores. Despite the complex behavior of foam and PS-distribution, If-value was the closest to one (1.45, Fig. 6). Despites PS-concentrations heterogeneity, when considering the whole sandbox, PS-distribution was quite homogeneous. Moreover, foam successfully delivered the oxidant into the low permeability zones.

4. Conclusions

Three PS-delivery fluids, with increasing complexity, were compared to distribute PS in unsaturated coal tar contaminated soils with strong permeability or contamination contrasts. Pure water proved to be the worst solution to deliver PS in such contaminated soils, since the hydrophobicity of the latter had strong impact on PS distribution. Moreover, the visual water propagation was inaccurate when compared to real PS propagation. The addition of surfactant lowered IFT and inverted the wettability of the contaminated soil to water-wet. It resulted in enhanced propagation into the contaminated zones. However, gravity forces still led to preferential circulation pathways. Moreover, mixing surfactant and oxidant is expected to significantly decrease the selectivity of hydrocarbon oxidation. The best results were obtained when persulfate was delivered using foam. Foam, which was at least 150-times more viscous than the two other fluids, had the highest N_c , and I_f -values were the closest to one in all cases, confirming that its propagation was not dominated by gravity. This led to a much better isotropic distribution of persulfate around the injection point, and lower spatial variability in PS-concentrations. Moreover, the separated injection of foam and PS was shown to increase the selectivity of hydrocarbon oxidation. The upcoming step will be the comparison of the oxidation performance and kinetics within the same experimental conditions used in this work. Finally, the assessment of this new this foam-based technology will be conducted at field scale soon.

5. Acknowledgements

This research was carried out as a part of the MOUSTIC project funded by the French National Research Agency (ANR).

Chapitre VI. Étude cinétique comparée de l'oxydation par le persulfate d'hydrocarbures dans des sols contaminés

Ce chapitre est construit autour de la publication suivante : Bouzid, I., Maire, J., et Fatin-Rouge, N. (2018). Assessment of foam-based persulfate delivery for the improved remediation of soils contaminated by hydrocarbons: A comparative degradation study. *A soumettre*

Introduction:

Les résultats précédents ont montré l'intérêt de la méthode d'injection séquencée à base de mousse par rapport aux méthodes classiques, pour délivrer uniformément des solutions oxydantes dans des sols anisotropes insaturés. Cependant, l'efficacité d'oxydation de cette nouvelle méthode d'injection n'a pas encore été évaluée. L'objectif de ce chapitre est d'étudier en détails ce point, essentiel pour l'atteinte des objectifs de remédiation.

L'oxydation par le persulfate activé par la chaleur d'un sol faiblement contaminé par 200 ppm de goudron sidérurgique a été comparée en utilisant différentes méthodes de mise en contact du réactif. Cette étude a été menée en colonne pour évaluer la méthode développée à base de mousse, tandis que des conditions plus favorables, menées en réacteur fermé parfaitement agité, ont été utilisées pour délivrer l'oxydant directement par le biais d'une solution de surfactant et d'eau. Nous avons choisi quatre doses de persulfate comprises entre 1 et 13 fois la demande stœchiométrique en oxydant (DSO) du milieu contaminé.

Dans un premier temps, nous avons étudié les cinétiques de dégradation du persulfate, du surfactant et des hydrocarbures pour chaque méthode et les différentes doses de persulfate.

Ensuite, nous avons tenté d'établir une relation entre taux d'abattement des hydrocarbures et dose d'oxydant utilisée, pour les trois méthodes de délivrances testées. L'effet de la présence de surfactant sur les cinétiques et les taux de dégradation des hydrocarbures a été examiné. La sélectivité d'oxydation des hydrocarbures a été mesurée dans les expériences mettant en jeu le surfactant.

Enfin, comme la stratégie de traitement poursuivie dans le cadre du projet MOUSTIC consiste à coupler séquentiellement l'oxydation des hydrocarbures avec un traitement de biodégradation, nous avons donc étudié la biodégradabilité de la matière organique résiduelle après oxydation. Les trois méthodes de délivrance ont été comparées en prenant en compte l'effet de la dose d'oxydant, révélant notamment l'abondance relative de métabolites toxiques formés et un bénéfice attribué à un confinement réactionnel dans le cas de la méthode à base de mousse.

Assessment of foam-based persulfate delivery for the improved remediation of soils contaminated by hydrocarbons: A comparative degradation study

Abstract:

In situ delivery of liquid reagents in vadose is limited by soil anisotropy and gravity. Foam-based delivery of persulfate (PS) solutions was previously shown to enhance the uniform distribution in vadose, despite various anisotropic conditions. However, the remediation efficiency of this new injection method was never assessed yet. Hence, the comparative oxidation of 200 ppm hydrocarbons contaminated soils with thermally activated PS was carried out at bench scale after oxidant delivery using foam, surfactant solution and pure water. In the two latter cases, soil and oxidant solutions were completely mixed to ensure good contact between pollutant and reagent. Degradation kinetics of PS, surfactant and hydrocarbons were followed. PS concentration of $9.1 \text{ g.kg}_{\text{soil}}^{-1}$ resulted in high total hydrocarbons (TPH) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) oxidations for the three delivery fluids ($>90\%$). TPH degradation rate constants ($k_{\text{obs,TPH}}$) were calculated. The addition of surfactant led to the decrease of $k_{\text{obs,TPH}}$ by 10 to 14-times compared to pure water. Using foam, $k_{\text{obs,TPH}}$ showed intermediate results and were 6 to 8-times higher than with the surfactant solution, because PS-injection in foam lamellae pushed away 80% of the surfactant used to generate foam in soil. This was confirmed through the calculated selectivity of hydrocarbons oxidation, that was 38-times higher with foam than for the surfactant solution. Finally, despite toxicity of leachates from treated soils was higher than for the untreated soil, high detrimental effects were observed for PS-delivered with water and surfactant solution in contrasts to the foam-based method.

1. Introduction

Soil pollution by petroleum hydrocarbons is a worldwide concern, given health and environmental hazards. In France, half of the polluted sites are contaminated by these hazardous compounds, while heavy hydrocarbons like PAHs are involved in more than 15% of cases (Antoni, 2013). Their presence in contaminated soils and groundwater often result from spillages. Different remediation strategies and technologies have been developed to remove heavy petroleum hydrocarbons from soils. However, all of them have at least one important drawback. Excavation is attractive for the fast remediation of small and heavily contaminated urban areas, but it is unsuitable for widespread or low-accessibility contaminations. Hence, *in situ* environmental remediation (ISER) is increasingly used because of lower dissemination risks for workers and local residents. Existing *in situ* treatment technologies for low to moderately contaminated soils by heavy petroleum hydrocarbons have their limitations. For instance, thermal treatments are limited by high costs in relation to the intense heating (US EPA, 2001; Vidonish *et al.*, 2016), soil flushing with extracting agents requires the management and the treatment of large quantities of the recovered effluents (Hanafiah *et al.*, 2018; Long *et al.*, 2016), and biodegradation processes are often limited by long treatment time, toxicity and the low availability of persistent contaminants like PAHs (Biache *et al.*, 2017; Nam *et al.*, 2001; Palmroth *et al.*, 2006).

In situ chemical oxidation techniques (ISCO) are promising alternatives to reach high remediation efficiency in relatively short times for an extensive range of contaminants (Bouzid *et al.*, 2017; Liang *et al.*, 2008b; Lominchar *et al.*, 2018; Rosario-Ortiz *et al.*, 2010). Among the different oxidants used, persulfate has been increasingly used in recent years (Tsitonaki *et al.*, 2010). Its advantages are reduced hazards, easy to use, high aqueous solubility, long lasting activity, high selectivity towards aromatic molecules and relatively low cost (Liang and Su, 2009a). It can be activated to generate the powerful sulfate, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, and hydroxyl, OH^\bullet , radicals (eqs. 1 and 2) with standard redox potentials of 2.60 and 2.86 V/SHE, respectively (Wardman, 1989).



However, ISCO efficiency is limited by the availability in the aqueous phase of heavy hydrocarbons strongly bounded to soil. Hence, coupling treatments that enhance mass transfer in the aqueous phase and destroy hydrocarbons, could increase removal efficiencies. For example, coupling ISCO with moderate soil pre-heating (T-ISCO) has already shown promising results (Ranc *et al.*, 2017; Usman *et al.*, 2015). Also, the use of surfactants with ISCO (S-ISCO) has shown good results in enhancing the availability and degradation of contaminants (Abtahi, 2018; Besha *et al.*, 2018; Dugan *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2019; Mousset *et al.*, 2014a; Trellu *et al.*, 2017). However, the compatibility between

surfactants and oxidants must be evaluated to avoid excessive oxidant consumption by the surfactant, reducing oxidation selectivity (Bouzid *et al.*, 2017; Dugan *et al.*, 2010). In addition, during the injection of water-based solutions, oxidant migration in soil is predominantly controlled by gravity, especially for high permeable soils (Bell *et al.*, 1986; Li *et al.*, 2018). This vertical migration leads to low radii of influence and non-uniform distribution of oxidant around the injection points, limiting oxidant contact with the targeted contaminant (Bouzid *et al.*, 2018a; Robert *et al.*, 2017; Su *et al.*, 2015; Zhong *et al.*, 2011).

To overcome challenges associated to non-uniform delivery, high viscosity and/or shear-shinning fluids can be used. Currently, one of the most promising soil remediation technologies involves the use of surfactant foam (Boeije *et al.*, 2018; Bouzid *et al.*, 2018a; Maire *et al.*, 2018a, 2015; Maire and Fatin-Rouge, 2017; Portois *et al.*, 2018; Shi *et al.*, 2018). Because of its high viscosity, foam propagation is less affected by soil anisotropy conversely to traditional water-based fluids.

In our previous works, a novel surfactant foam-based method of active solutions delivery was shown to strongly improve the distribution of PS and its residence time into anisotropic unsaturated soils (Bouzid *et al.*, 2018a). However, the assessment of the method in terms of reactions were not reported yet. Hence, in this work, we assessed the degradation of coal tar-contaminated soils by thermally activated PS, whether delivered using the developed method, water or surfactant solutions. Degradation kinetics of PS, surfactant and hydrocarbons were carried out and completed by amounting the selectivity of hydrocarbons oxidation and assessing biodegradability after oxidation. Only few studies compared the remedial activity of amendments carried using water, surfactant and foam in contaminated materials, namely nanoscale zero-valent iron for DDT degradation and calcium polysulfide for metals stabilization (Shi *et al.*, 2018; Zhong *et al.*, 2011, 2009). In particular, the comparative oxidation of hydrocarbon contaminated soils using PS delivered by water, surfactant and this innovative foam-based method has never been reported. This works aims to demonstrate the benefiting effects in terms of controlled reaction of this new technology.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals

The zwitterionic Lauryl betaine surfactant (S) was used, as in our previous works (Bouzid *et al.*, 2018a, 2017). The contaminant was a liquid coal tar collected from a former steelwork industry. The coal tar composition is provided in Bouzid (2017). Sodium persulfate (>96%, Fisher Scientific) was used as oxidant. Analytical reagents were: dichloromethane (>99%, Fisher), n-hexane (99%, VWR), Chloroform (99%, Acros Organics), hydrochloric acid (37%), alizarinesulfonic acid (MERCK), iodide and potassium iodide (99.9%, Fisher). All solutions were prepared with deionized water. Compressed air was provided by Air Liquide.

2.2. Contaminated soil

Clean sandy soil, locally sourced, was artificially contaminated. It was first sieved to collect a fraction having a D₁₀-D₉₀ of 244 and 1113 µm, respectively. D₁₀ and D₉₀ correspond to the 10th and 90th percentile of grain size distribution, respectively. Permeability and porosity of the soil were 90 µm² and 36%, respectively. Then, coal tar, dissolved in dichloromethane, was added to generate a total petroleum hydrocarbon index (TPH) of 200 ± 14 mg.kg^{dry soil}⁻¹. The total 16 US EPA PAHs concentration was 43.74 ± 3.34 mg.kg^{dry soil}⁻¹. After mixing, it was let to age until dichloromethane totally evaporated.

2.3. Experimental set-up

Persulfate was delivered in three forms: solubilized in pure water (W-PS), in surfactant solution (S-PS, C_{s,0} = 10 g.L⁻¹ in water), or as solution in water delivered after foam injection (F-PS). W-PS and S-PS experiments were performed in glass batch reactors with approximately 290 g of contaminated soil (dry mass), to maximize the contact between the oxidizing solution and the contaminated soil. F-PS experiments were carried out, in vertical glass columns (length: 18 cm high and i.d.:3.6 cm, Fig.1). The same mass of soil was put into the column and was compacted using a rubber stick while filling. All column oxidation experiments were started under unsaturated conditions.

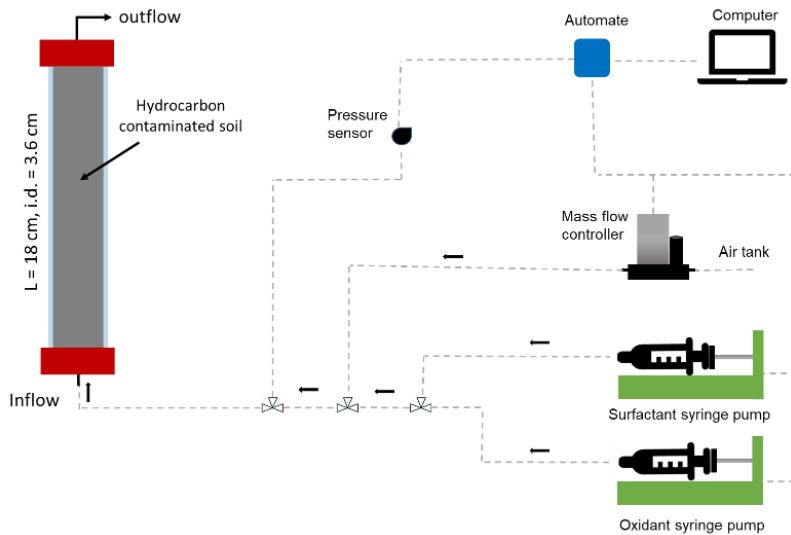


Figure 1. Scheme of the experimental set-up for F-PS experiments in vertical columns.

2.4. Injection procedures and treatments

For W-PS and S-PS, 1 pore volume (PV, estimated by mass) of oxidant was mixed with the soil in batch reactor. For F-PS experiments, first, foam was injected using the solution alternating gas method (SAG), where slugs of air and surfactant solution were injected in alternation. SAG was selected since it provides injection pressures compatible with field works, considering soils with such permeability (Maire *et al.*, 2018a, 2015). Flow rates and volumes per cycle were 70 and 2 ml.min⁻¹ and 5 and 0.2 ml for gas and surfactant solution, respectively. A pressure limit was set at 100 kPa.m⁻¹ for injection to avoid soil fracturing or heaving in field conditions (US EPA, 1993). Then after the foam filled the soil, the PS solution in pure water was injected (0.5 ml.min⁻¹) to replace the surfactant solution in foam lamellae (Bouzid *et al.*, 2018a). The volume of PS injected was the one necessary to push surfactant solution from the foam's water network. This volume was estimated to be about 0.3 PV considering that water saturation after foam injection is 30%.

In all cases, after PS was injected, the contaminated soil was quickly transferred in glass bottles and placed at 60°C in a thermostated water bath (Polystat, Bioblock Scientific) for PS activation. For W-PS and S-PS experiments, the soil was mixed for homogenization before PS activation.

2.5. Persulfate doses

Estimating the optimal dose of oxidant is crucial for ISCO. The estimated dose is the mass of oxidant theoretically required to mineralize one mole of the target pollutant (Lemaire *et al.*, 2013b; Ranc *et al.*, 2016). Here, the coal tar was a mixture of many hydrocarbon compounds. Hence, the oxidant dose was calculated from the stoichiometric molar ratio (SMR) between PS and benzene. Benzene was chosen as representative of the coal tar, as previously reported (Sra *et al.*, 2013). This mineralization of benzene by PS follows eq. 3:



Four doses were assessed: 1 SMR (PS1), 3 SMR (PS3), 8 SMR (PS8) and 13 SMR (PS13). The aqueous PS-concentration required to deliver each dose was calculated using soil mass, density, porosity, and its TPH index. The concentration of PS13 was the maximal concentration that could be delivered by water and surfactant solutions because PS solubility limit. For F-PS experiments, in order to deliver the same amounts of reagent into soil, the final water saturation was considered when calculating aqueous PS-concentrations to deliver in one dose. Hence, PS-concentrations were higher to deliver the same amount, and only 1 and 3 SMR (PS1 and PS3) could be carried out below solubility limit. Four control experiments without oxidant with water (W), surfactant solution (S), foam (F) were also carried out. Table 1 summarizes the conditions of the experiments.

Table 1: Summary of the oxidation experiments carried out on the contaminated soil using heat-activated PS at 60°C.

Experiment	Delivery method	PS concentration		Surfactant concentration (g.L ⁻¹)
		g.kg _{soil} ⁻¹	g.L ⁻¹	
W	Water	0	0	0
W-PS1	Water	9.1	41.8	0
W-PS3	Water	27.4	125.3	0
W-PS8	Water	73.1	334.2	0
W-PS13	Water	119.0	544.0	0
S	S solution	0	0	10
S-PS1	S solution	9.1	41.8	10
S-PS3	S solution	27.4	125.3	10
S-PS8	S solution	73.1	334.2	10
S-PS13	S solution	119.0	544.0	10
F	Water in foam	0	0	10
F-PS1	Water in foam	9.1	139.3	10
F-PS3	Water in foam	27.4	417.8	10

2.6. Analytical measurements

2.6.1. Persulfate, surfactant and hydrocarbon analysis

Persulfate and surfactant concentrations were measured daily until the oxidant was totally consumed. Procedure was as follows: 10 g of soil were sampled from each bottle, then placed in 250 mL flasks with 100 mL deionized water. Flasks were then shaken using an orbital shaker for 30 minutes to extract PS and surfactant (Cunningham *et al.*, 2013). Samples were then filtered and filtrates were analyzed. Surfactant concentrations were measured as previously reported (Bouzid *et al.*, 2017). PS-concentrations were determined accordingly to Liang (2008a). For TPH index and PAHs measurements, 25 g of soil were extracted three times at room temperature using n-hexane. Measured TPH and the sum of the 16 US-EPA PAHs were then obtained according to the NF EN ISO 9377-2 and XPX33-012 methods, respectively.

2.6.2. Kinetic analysis

PS and surfactant disappearance and hydrocarbon loss kinetics followed a pseudo-first-order rate law (Crimi and Taylor, 2007; Siegrist *et al.*, 2011). Pseudo first-order oxidation rate constants for PS ($k_{obs,PS}$), surfactant ($k_{obs,S}$) and hydrocarbons ($k_{obs,TPH}$) were then obtained by linear fitting of concentrations vs. time using eq.4:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs} t \quad (4)$$

Where C and C_0 are the concentrations of PS, surfactant or TPH at time t and initially, respectively.

2.6.3. Selectivity calculation

The selectivity of hydrocarbons oxidation was calculated as follows (Bouzid *et al.*, 2017):

$$\text{Selectivity} = \frac{k_{obs,TPH}}{k_{obs,S}} \quad (5)$$

It illustrates the preferential degradation of hydrocarbons over surfactant.

2.6.4. Biodegradability assays

The biodegradability of soils after oxidation was assessed through the ratio between Chemical Oxidant demand (COD) and Biochemical Oxygen Demand at 5 days. Those were measured according to standards ISO 15705 and NF EN 1899-2, respectively, after the following procedure: 10 g of soil were sampled from each bottle, then placed in 250 mL flasks with 100 mL deionized water. Flasks were then shaken for 24 hours. Samples were then filtered, and filtrates were analyzed.

3. Results and discussions

3.1. Degradation kinetics

All components, namely PS, surfactant and hydrocarbons, displayed exponential decrease over time after being contacted (see Figs SM1 to SM3). For the three systems studied, the oxidant was totally consumed within approximately 70 h. Variations of apparent rate constants for degradation kinetics of PS and surfactant as a function of oxidant doses in W-PS, S-PS and F-PS experiments are presented in Fig.2.

When delivering PS in water, $k_{\text{obs,PS}}$ were the lowest since hydrocarbons was the only organic component to be oxidized considering a low natural organic matter in soil. The addition of surfactant had a moderate effect on PS loss (Fig.2a). In fact, surfactant increased the oxidant demand and accelerated PS decomposition by an average of 1.4 and 1.1-times for S-PS and F-PS, respectively as previously reported (Bouzid *et al.*, 2017; Crimi and Taylor, 2007; Liang *et al.*, 2004, 2003; Liang and Su, 2009a). The slower PS degradation with foams is explained by the fact that the injection of PS in water after foam injection removed the foaming surfactant solution in the soil, as shown in Bouzid (2018a). Hence, only about 20% of the initial surfactant concentration used to generate foam was still present in soil after PS injection. Not all surfactant was removed because of adsorption at interfaces and by-passing phenomena in the porous medium (Chatzis *et al.*, 1983; Holtz, 2009). For example, for 1 SMR, apparent rate constants for PS were 0.036, 0.043 and 0.057 h⁻¹ for water, foam and surfactant solution, respectively. These values are consistent with previous reports of activated-PS decomposition values in presence of various organic compounds, in the range from 0.02 to 0.1 h⁻¹ (Bouzid *et al.*, 2017; Crimi and Taylor, 2007; Liang *et al.*, 2004, 2003; Liang and Su, 2009a).

In absence of oxidant, surfactant concentrations decreased slightly within 70 h (Fig. SM2). Indeed, 13% and 3.7% of the initial surfactant was lost for S-PS and F-PS, respectively, due to its adsorption onto soil (Bouzid *et al.*, 2018a; Estrada *et al.*, 2015; Gogoi, 2011; Sanchez and Hazlett, 1992; Zhou *et al.*, 2016). The difference between S-PS and F-PS is explained by the lower surfactant content in soils after foam injection (0.1 g_s.g_{soil}⁻¹) compared to the saturated soils after surfactant solution injection (0.24 g_s.g_{soil}⁻¹).

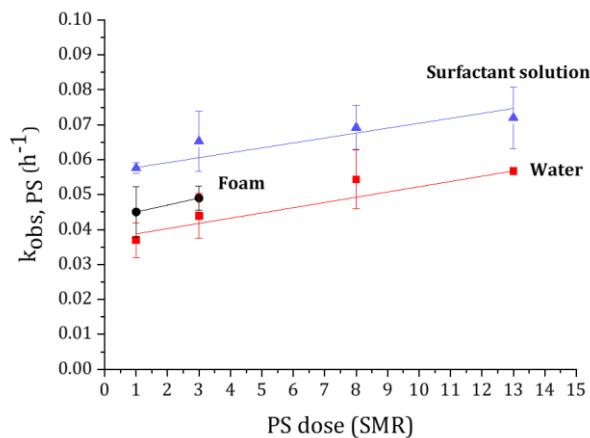
Increasing PS-concentrations slightly increased $k_{\text{obs,PS}}$ and $k_{\text{obs,s}}$ values (Fig. 2), because it promotes more reactive oxygen species generation in solution (*i.e.* S₂O₈²⁻, SO₄²⁻ and HO[•]) as reported (Bouzid *et al.*, 2017; Liang and Su, 2009a; Liu *et al.*, 2014; Shukla and Upadhyay, 2008; Trellu *et al.*, 2017). However, $k_{\text{obs,PS}}$ increased by 1.3-times only for the three systems. PS-degradation rate constants showed a good linear fit with initial PS-concentrations according to:

$$k_{\text{obs,PS}} = 1.4 \times 10^{-4} [\text{PS}] + k_{0,PS} \quad (6)$$

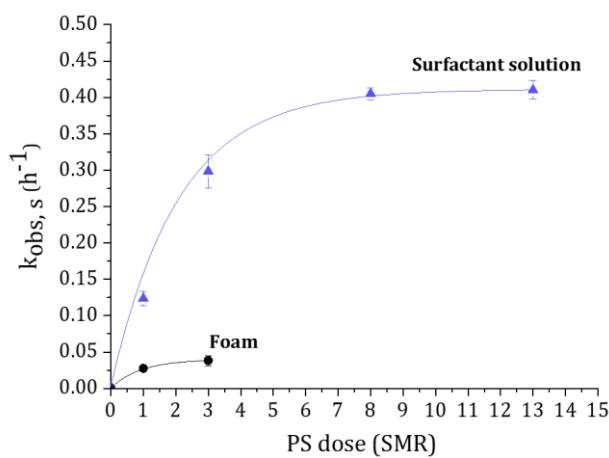
with the slope being unchanged and independent on PS-delivery method. The slope increases with temperature as previously reported (Johnson *et al.*, 2008). The coefficient

$k_{0,PS}$ represents the rate constant for PS self-degradation at 60°C, and had a value of 0.038 ± 0.002 , 0.044 ± 0.003 and $0.052 \pm 0.008 \text{ h}^{-1}$ for W-PS, F-PS and S-PS. Considering that in the F-PS method, only 20% of the initial amount of surfactant was still present after PS-injection, a linear correlation was found between $k_{0,PS}$ and the surfactant concentration in soil pore water. The observations obtained from these experiments agree well with previously published results for similar conditions (Johnson *et al.*, 2008). Hence, in the F-PS method, the deleterious presence of surfactant on PS self-degradation rate constant is much lower than for the usual S-PS method.

The lower value for $k_{obs,s}$ by 5 to 10-times when foam was used is explained by the lower surfactant concentrations in soil, since 80% were removed when PS solutions were injected in foam lamellae (Huang *et al.*, 2002a). Nevertheless, surfactant degradation reached a plateau at 8 SMR. Indeed, a large number of free radicals should be generated, but the excess $\text{SO}_4^{\bullet-}$ might act as scavengers for $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ or $\text{SO}_4^{\bullet-}$ with high reaction rates (Bouzid *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2018; Peng *et al.*, 2016).



a



b

Figure.2. Evolution of persulfate (a) and surfactant (b) degradation rate constants (k_{obs}) at different initial dosage of persulfate for water (■), surfactant solution (▲) and foam (●). Experimental conditions: $C_{s,0} = 10 \text{ g.L}^{-1}$, T: 60°C.

TPH degradation for W-PS, S-PS and F-PS experiments are illustrated in Fig.SM3.

Hydrocarbons degradation for W-PS, S-PS and F-PS experiments are illustrated in Fig.SM3. Results showed that only small fractions of hydrocarbons were removed in absence of oxidant. Fig. 3 reports hydrocarbons degradation rates for different SMR-values using the different methods. Rates of hydrocarbons removal in control experiments increased in the order: foam (0.11%) < surfactant (2.70%) < water (5.50%). This trend is explained as follows: in absence of surfactant, a bigger fraction of volatile hydrocarbons was removed in the gas phase. In presence of surfactant, the volatile hydrocarbons were stabilized by micelles in pore water, decreasing their volatilization. With foam, the stabilizing effect of surfactant was even stronger, since gas bubbles trapped into the soil hindered hydrocarbons volatilization.

After 70 h. contact, in presence of oxidant, hydrocarbons degradation rates were higher than 91% for all methods and PS doses. Rates for hydrocarbons removal were very similar and close to 100% for 1 and 3 SMR, showing that SMR estimation was correct. For 1 and 3 SMR, TPH reduction rates had the same trend and followed the order Water > Foam > Surfactant. The lower hydrocarbons degradation in presence of highly concentrated surfactant (10 g.L^{-1}) was explained by their protective effect towards hydrocarbons oxidation (Bouzid *et al.*, 2017; Cheng *et al.*, 2017; Dugan *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2017). This effect hindered the efficient contact between PS and hydrocarbons and led to non-productive oxidant consumption. Increasing PS-concentrations above 3 SMR led to the decrease of hydrocarbons oxidation rates for both water and surfactant. A respective average decline of 5 and 3% in hydrocarbons degradation rates was observed. This was explained by the radical scavenging effect mentioned for surfactant degradation (see § 3.1).

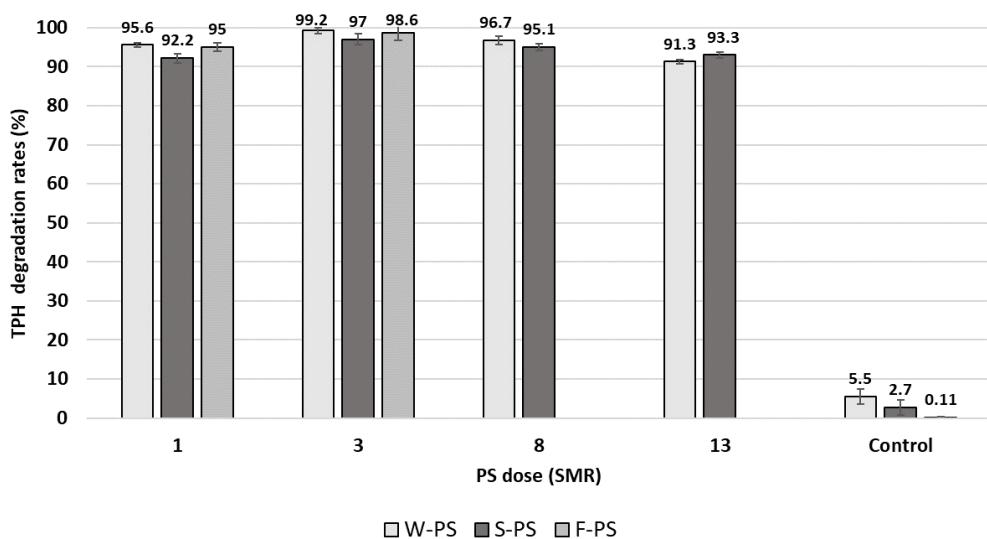


Figure.3. TPH degradation rates at different initial dosage of persulfate delivered in water, with surfactant solution and using foam.

In this work, the contaminated soil was initially water wet and mixed before activation for W-PS and S-PS experiments, hence contact between PS and contaminant was maximal, leading to high oxidation efficiencies even for water. In more realistic conditions, with hydrophobic contaminated soil ($[TPH] \geq 1 \text{ g.kg}^{-1} \text{ dry soil}$), the conditions would not be so favorable (Bouzid *et al.*, 2018a, 2018b; Shi *et al.*, 2018). Hence, even though foam delivered in similar proportion than water in those favorable conditions, the gains are expected to be higher in such hydrophobic conditions, because oxidation by water-delivered PS is expected to be bad.

Indeed, for hydrophobic soils, foam decreases interfacial tensions in the solid/liquid interface and inverts the soil's wettability due to the presence of surfactant (Li *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2016). In addition, foam propagates homogeneously into soils due to its low density, high viscosity and shear-thinning behavior, leading to uniform contact between the remedial reagent and the contaminated zone (Bouzid *et al.*, 2018; Shi *et al.*, 2018; Su *et al.*, 2015; Zhong *et al.*, 2010). Conversely, the low viscosity water-based solutions tend to migrate vertically especially in vadose, leading to low radii of influence around the injection points and non-uniform propagation of remedial reagents (Bouzid *et al.*, 2018a; Su *et al.*, 2015; Zhong *et al.*, 2011). Hence, the most important is that despite adverse comparative conditions, the foam-based method did not show any detrimental effect regarding the oxidation of hydrocarbons. Even more, it showed better efficiency than S-ISCO carried out using full mixing of soil and reagents.

Fig.4 illustrates the evolution of $k_{obs,TPH}$ for water, surfactant solution and foam at different PS doses. When delivering PS in water, $k_{obs,TPH}$ were the highest, because the availability of hydrocarbons in this low contaminated hydrophilic soil and the absence of protective micelles. $k_{obs,TPH}$ increased rapidly with the PS-dose until it reached a plateau at 3 SMR, confirming the radicals scavenging effect discussed previously. When PS was delivered in surfactant solution, $k_{obs,TPH}$ also increased with the initial PS-concentration but dropped down significantly compared to water. For instance, hydrocarbons were degraded 14-times slower for PS-concentrations above 3 SMR when oxidant was delivered in surfactant solution rather than in pure water. Higher PS-concentrations did not enhance $k_{obs,TPH}$ values for surfactant. The slower hydrocarbons degradation was caused by the protective effect of micelles. Foam displayed an intermediate behavior, as for PS degradation kinetics (Fig.2a). This behavior is explained by the 80% surfactant removal observed after the injection of aqueous PS in foam lamellae. Hence, surfactant detrimental effect was not so dramatic since hydrocarbons degradation rates using F-PS were only 1.8 and 2.5-times slower than using pure water for 1 and 3 SMR, respectively.

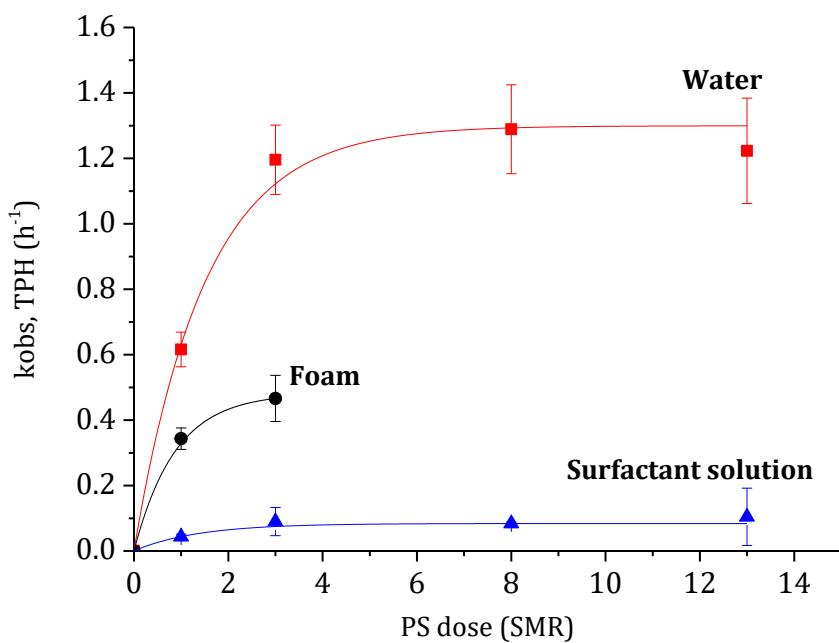


Figure 4. Evolution of hydrocarbons degradation rate constants ($k_{\text{obs,TPH}}$) at different initial dose of persulfate using W-PS (■), S-PS (▲) and F-PS (●) methods. Experimental conditions: $C_{\text{s},0} = 10 \text{ g.L}^{-1}$, T: 60°C.

Considering the overall of the 16 US EPA PAHs, similar results to those for hydrocarbons oxidation were observed. All oxidant doses and delivery methods resulted in high removal efficiencies (> 92%, Fig.5). The increase in initial PS-dose from 1 to 13 SMR led to a slight increase in degradation rates that were close to 100%.

The structure of PAHs (rings number from 2 to 6) had no influence on PAHs removal, since all were strongly removed. However, PAHs are known to be tightly bound to soil matrix, leading to different degradation rates between light and heavy PAHs (Ferrarese *et al.*, 2008). Nevertheless, considering the low contamination level of the fresh contamination (1 week), the hydrophilic nature of the contaminated soil and its low content in carbonates and organic matter, this result is not surprising.

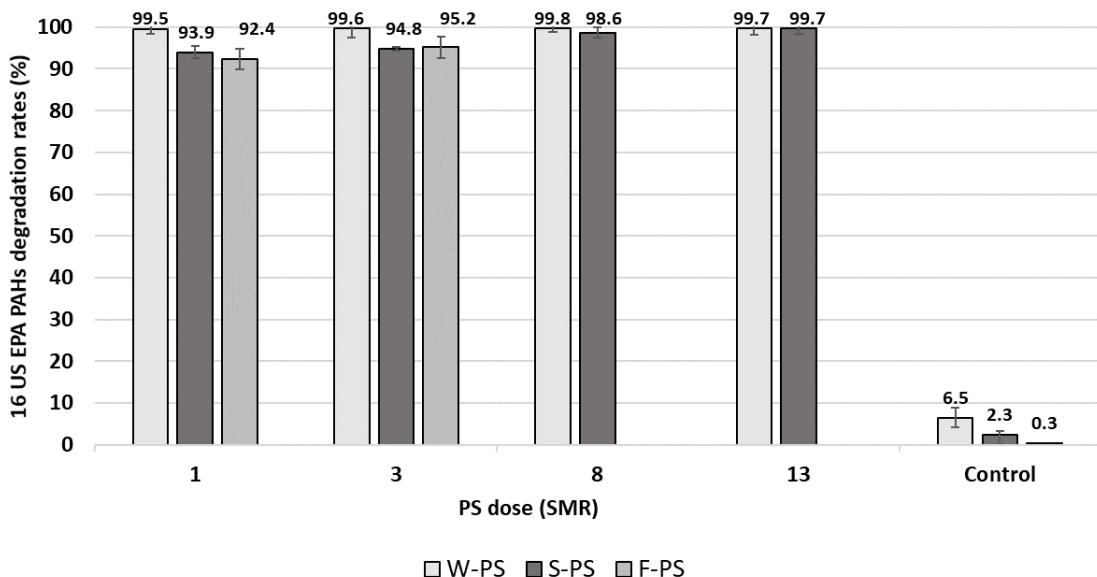


Figure 5. Removal rates for the sum of the 16 PAHs at different initial doses of persulfate using the delivery methods.

Even though degradation rates can be considered very satisfying, a slight difference was observed between PS delivered using the different methods. However, considering control samples and standard deviations for measurements, the degradation rates were the same regardless of the injection method (92.3 ± 0.7 and 93.5 ± 1.2 for 1 and 3 SMR-values, respectively). Overall, for the ten oxidation experiments, residual PAHs concentrations were lower than 7 mg.kg^{-1} . Control samples show that a volatile fraction consisting essentially of naphthalene (48%) and phenanthrene (11%) was removed from the matrix during the injections. This loss amounting from 6.5 to 0.3% of the overall PAHs content with the order W-PS > S-PS > F-PS. This shows that matrix disaggregation during mixing for W-PS and S-PS encouraged volatilization in contrast to the F-PS method. In the latter, the foam prevented the release of hydrocarbons in the gas phase because there was no free running gas in that matrices.

3.2. Selectivity of hydrocarbons oxidation in presence of surfactant

Considering the calculated selectivity of the hydrocarbons oxidation for S-PS and F-PS methods, increasing PS-concentrations had no significant effect (Table 3), in agreement with previous report (Bouzid *et al.*, 2017). However, the sequential delivery of PS using foam led to 38-times higher oxidation selectivity as it increased averagely from 0.33 to 12.3 for S-PS and F-PS, respectively. The greater selectivity using foam is explained by the 80% surfactant removal using the F-PS method (section 3.1).

PS dose (SMR)	Selectivity	
	Surfactant	Foam
1	0.35	12.44
3	0.31	12.18

Table 3. TPH oxidation selectivity at different initial dosage of persulfate delivered in surfactant solution and using foam.

3.4. Biodegradability assays

The continuation of the treatment using bioremediation after ISCO is expected to reduce remediation costs and deleterious side effects. The generation of toxic and stable metabolites during ISCO is an issue (Lundstedt *et al.*, 2007). Considering the above-mentioned strategy, *i.e.* hydrocarbons pre-oxidation followed by biological treatment of the by-products, the assessment of biodegradability is essential. Hence, the biodegradability of soil leachates, obtained from the untreated soil or after the use of the compared oxidation methods, were estimated considering COD to BOD₅ ratios (Fig.6 and Table SM1).

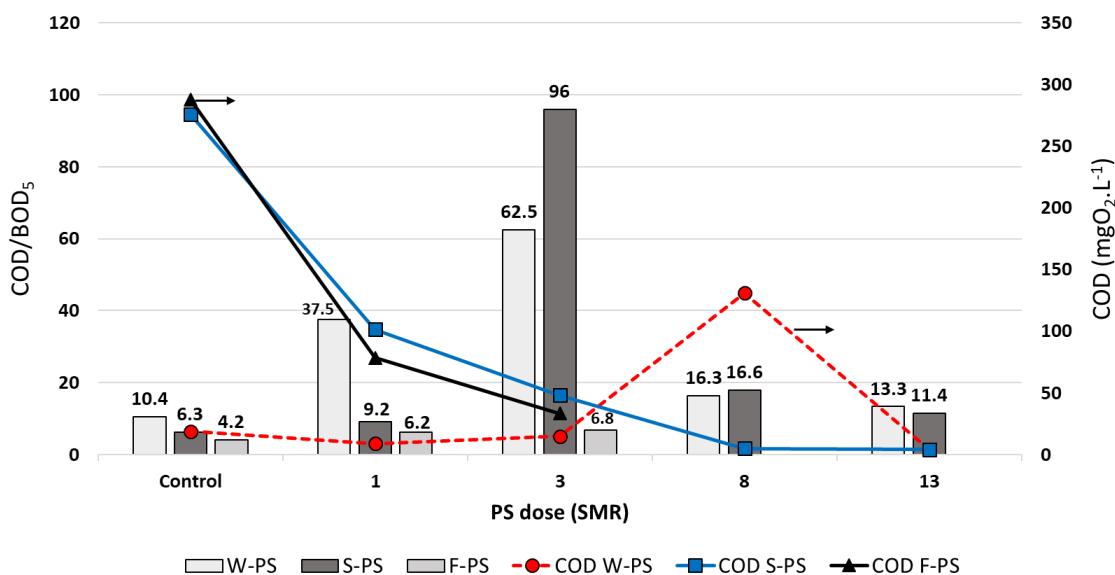


Figure 6. Biodegradability and COD values of the soils leachates after the different treatments assessed in this study.

Before oxidation, COD/BOD₅ ratio of the untreated soil leachate was approximately 10, showing the well-known strongly recalcitrant nature of these effluents (Huguenot *et al.*, 2015). Adding surfactant enhanced the COD/BOD₅ ratios to 6.3 and 4.2 for injections as

liquid or foam, respectively, since the lauryl betaine is biodegradable and as it may also increase contaminant bioavailability.

Considering oxidation, the COD profiles vs. PS doses differed strongly depending on the method used. Indeed, for S-PS and F-PS methods, COD decreased exponentially with the initial oxidant concentration, as expected when all the organic matter is in the aqueous phase. It is noteworthy the lower amounts of oxidant required using the F-PS method; *e.g.* for 3 SMR, the COD was decreased by about 6 and 9-times using S-PS and F-PS methods, respectively. In contrast, a maximum in COD was observed at 8 SMR for the W-PS method, which shows both the recalcitrant nature of hydrocarbons' metabolites that accumulate in the aqueous phase and their tension-active property that helps for the release of contaminants from soil (Gryzenia *et al.*, 2009).

Besides, the effect of the PS-dose had a strong influence on effluent biodegradability for W-PS and S-PS methods, unlike F-PS. Whereas for the latter method, COD/BOD₅ ratios gently increased from 4.2 to 6.8 as PS-doses raised to 3 SMR, maxima were observed for W-PS (62.5) and S-PS (96) at 3 SMR, and decreased to about 12 at 13 SMR. The very low biodegradability observed at low PS-doses for W-PS and S-PS, is explained by the production and the accumulation of very toxic metabolites, such as quinones and ketones, at early stages of hydrocarbons oxidation, as shown for PAHs (Biache *et al.*, 2017; Bouzid *et al.*, 2017; Ferrarese *et al.*, 2008; Kishikawa *et al.*, 2004; Liao *et al.*, 2014; Lundstedt *et al.*, 2007, 2006). At high SMR-values, the metabolites were finally further oxidized to form smaller and less toxic molecules than their parent compounds, such as carboxylic acids (Bouzid *et al.*, 2017; Forsey *et al.*, 2010; Lundstedt, 2003; Zhu *et al.*, 2012). The slightly higher biodegradability using S-PS at 1 SMR was probably due to the protective effect of surfactant micelles towards hydrocarbons, impeding their conversion into toxic metabolites. Nevertheless, the maximum observed for the COD/BOD₅ ratio at 3 SMR confirms the preferential oxidation of surfactant observed in the selectivity study.

Hence, the unique behaviour of the F-PS method about the low release of toxic metabolites is connected to their better degradation. For instance, at 3 SMR, biodegradability using the F-PS method was enhanced by 9 and 14-times compared to W-PS and S-PS methods, respectively. This observation is a key finding and illustrates another benefit of using foam for the remediation of hydrocarbon-contaminated soils, in addition of distributing the oxidant uniformly and increasing the selectivity of oxidation.

4. Conclusions

In our previous works, we showed that foam delivered uniformly oxidant solution and enhanced its lateral delivery in isotropic and permeability or wettability contrasted soils. Although very promising, these works focused mainly on the benefits of the method in homogeneously delivering oxidants rather than on oxidation efficiency.

However, the presence of surfactant that helps for contaminant availability and that is required to make foams, has complex effects on oxidation efficiency. The present work tried to bring a complete final answer on the efficiency of the novel foam-based method developed.

Considering hydrocarbons oxidation, despite assessed in unfavorable conditions, the foam-based method showed very high removal rates and efficiency. It enhanced by about 40-times the selectivity of the degradation using PS compared to usual S-ISCO. Moreover, because the improved contact between oxidant and hydrocarbons, the latter were converted to less toxic by-products than for usual ISCO and S-ISCO, thanks to their more complete oxidation. Finally, it reduces risks of toxic emanations thanks to the low mobility of contaminants within the foam network.

This technology is very promising, and it should allow to reduce drastically the costs and risks associated to ISCO by allowing an optimal delivery and reaction of the oxidant. The field assessment of this new method is in progress.

5. Acknowledgements

This research was carried out as a part of the MOUSTIC project funded by the French National Research Agency (ANR).

Conclusion générale

Ce travail de thèse contribue à la recherche de technologies plus efficaces et innovantes pour le traitement *in situ* des SSP. La bonne mise en contact et prolongée d'agents de remédiation avec les polluants limite sérieusement le développement des traitements *in situ*. Une nouvelle méthode d'injection à base de mousses visqueuses a été mise au point pour la distribution isotrope d'agents de traitement en zone insaturée polluée, malgré les phénomènes gravitaires et les contrastes de perméabilité ou de mouillabilité des matériaux. Des objectifs supplémentaires ont été de prolonger la mise en contact réactif-polluant dans la matrice et de favoriser une oxydation spécifique et sélective. Ce travail concerne plus spécifiquement l'oxydation d'hydrocarbures, aromatiques polycycliques en particulier, par le persulfate.

L'étude de l'influence des propriétés de solutions tensioactives sur la sélectivité de l'oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques par le persulfate a indiqué la nécessité de minimiser le contact entre surfactant et oxydant. La mousse est un des rares fluides à permettre un écoulement isotrope en zone insaturée et donc à pouvoir distribuer de cette manière les réactifs qu'elle véhicule. Or la mousse requiert l'usage de solutions micellaires, de concentrations d'autant plus élevées qu'on souhaite produire rapidement une mousse forte.

Sur ce constat, nous avons choisi de développer une nouvelle méthode d'injection, basée sur la propagation de mousse dans le milieu à traiter, puis sur l'injection de la solution de réactifs à travers le réseau de lamelles. Nous avons pu montrer qu'à condition d'injecter la solution avec précaution, elle occupe l'intégralité du réseau lamellaire de la mousse et chasse, par effet piston, la solution de surfactant initialement présente. Dans ces conditions, un étalement isotrope de la solution de réactif a pu être montré. Les bénéfices de cette méthode sont d'autant plus grands que la perméabilité du milieu est élevée. En outre, elle permet de lutter efficacement contre les contrastes de perméabilité et de mouillabilité du milieu. Une fraction résiduelle d'environ 20% du surfactant a pu être observée dans les lamelles après que la solution micellaire ait été chassée. Cette fraction provient sans doute de ce qui est adsorbé aux interfaces et du contournement de certaines lamelles (by-passing). Néanmoins, la comparaison de cette méthode de mise en contact de l'oxydant avec celles classiques à base d'eau pure ou de la solution de surfactant a confirmé les bénéfices attendus sur la sélectivité de l'oxydation dans les sols.

En perspective, divers travaux sont programmés à courte échéance pour compléter ces résultats. A l'échelle laboratoire, il s'agira désormais de véhiculer des oxydants très réactifs par la même méthode. A l'échelle terrain, il s'agira de vérifier la capacité à maîtriser cette méthode malgré le changement d'échelle et de confirmer ses bénéfices.

Bibliographie

- Abtahi, M., 2018. A Novel Combination of Surfactant Addition and Persulfate-assisted Electrokinetic Oxidation for Remediation of Pyrene-Contaminated Soil. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 32, 55–69. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2017.1204>
- ADEME, 2014a. Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement des sols et des eaux souterraines polluées en France. Rapport.
- ADEME, 2014b. ISCO - L'oxydation chimique in situ.
- ADEME, 2011. Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement des sols et des eaux souterraines polluées en France. Rapport.
- Ahmed Mohamed, M., 2014. Réutilisation de fluides pour le traitement des sols contaminés par des hydrocarbures et des cations métalliques. Thèse de l'Université de Franche- Comté.
- Alcántara, M.T., Gómez, J., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2008. Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant-electrochemical degradation. *Chemosphere* 70, 1438–1444. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.070>
- Amellal, N., Portal, J.-M., Berthelin, J., 2001. Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil. *Appl. Geochemistry* 16, 1611–1619. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00034-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00034-8)
- Amirpour, M., Shadizadeh, S.R., Esfandyari, H., Ahmadi, S., 2015. Experimental investigation of wettability alteration on residual oil saturation using nonionic surfactants: Capillary pressure measurement. *Petroleum* 1, 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.11.003>
- Ammami, M.T., Portet-Koltalo, F., Benamar, A., Duclairoir-Poc, C., Wang, H., Le Derf, F., 2015. Application of biosurfactants and periodic voltage gradient for enhanced electrokinetic remediation of metals and PAHs in dredged marine sediments. *Chemosphere* 125, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.087>
- An, Y.J., Carraway, E.R., Schlautman, M.A., 2002. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by perfluorinated surfactant micelles. *Water Res.* 36, 300–308. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00205-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00205-6)
- Anderson, W.G., 1987. Wettability Literature Survey-Part 6: The Effects of Wettability on Waterflooding. *J. Pet. Technol.* 39, 1605–1622. <https://doi.org/10.2118/16471-PA>
- Antoni, V., 2013. Basol : un panorama des sites et sols pollués, ou potentiellement pollués, nécessitant une action des pouvoirs publics, Commissariat général au développement durable (CGDD).
- Aronson, A.S., Bergeron, V., Fagan, M.E., Radke, C.J., 1994. The influence of disjoining pressure on foam stability and flow in porous media. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 83, 109–120. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)80094-4](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)80094-4)
- Ash, M., Ash, I., 2004. Handbook of Green Chemicals, 2nd ed. NY., U.S.

- Ashoori, E., Marchesin, D., Rossen, W.R., 2011. Dynamic foam behavior in the entrance region of a porous medium. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 377, 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.12.043>
- Atteia, O., 2015. Chimie et pollutions des eaux souterraines, Lavoisier. ed.
- Atteia, O., Verardo, E., 2014. Atténuation naturelle contrôlée des polluants organiques : outils et modèles. Tech. l'ingénieur. J3985 v1
- Aveyard, R., Binks, B.P., Fletcher, P.D.I., Peck, T.G., Rutherford, C.E., 1994. Aspects of aqueous foam stability in the presence of hydrocarbon oils and solid particles. *Adv. Colloid Interface Sci.* 48, 93–120. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)80005-7](https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)80005-7)
- Ayirala, S.C., Vijapurapu, C.S., Rao, D.N., 2006. Beneficial effects of wettability altering surfactants in oil-wet fractured reservoirs. *J. Pet. Sci. Eng.* 52, 261–274. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2006.03.019>
- Bachmann, J., Horton, R., Van Der Ploeg, R., Woche, S., 2000. Modified Sessile Drop Method for assessing initial soil-water contact angle of sandy soil. *Soil. Sci. Soc. Am. J* 64, 546–567. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.642564x>
- Bajagain, R., Lee, S., Jeong, S., 2018. Application of persulfate-oxidation foam spraying as a bioremediation pretreatment for diesel oil-contaminated soil. *Chemosphere* 207, 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.081>
- Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., Soulàs, G., 1996. Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformations et dissipation, Forum « Le sol, un patrimoine menacé ? ». Paris.
- Beber, R.C., Bunton, C., Savelli, G., Nome, F., 2004. Incorporation and differential reactivity of anions in zwitterionic sulfobetaine micelles. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 128, 249–254. <https://doi.org/10.1007/b97097>
- Belkin, S., Stieber, M., Tiehm, A., Frimmel, F.H., Abeliovich, A., Werner, P., Ulitzur, S., 1994. Toxicity and genotoxicity enhancement during polycyclic aromatic hydrocarbons' biodegradation. *Environ. Toxicol. Water Qual.* 9, 303–309. <https://doi.org/10.1002/tox.2530090409>
- Bell, F.G., Cripps, J.C., Culshaw, M.G., 1986. A review of the engineering behaviour of soils and rocks with respect to groundwater. *Geol. Soc. London, Eng. Geol. Spec. Publ.* 3, 1–23. <https://doi.org/10.1144/GSL.ENG.1986.003.01.01>
- Bendouz, M., Tran, L.H., Coudert, L., Mercier, G., 2016. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in different synthetic solutions by Fenton's oxidation. *Environ. Technol.* 38, 116–127. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1188161>
- Bennedsen, L.R., Muff, J., Søgaard, E.G., 2012. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. *Chemosphere* 86, 1092–1097. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.011>
- Bennion, D.B., Thomas, F.B., Bietz, R.F., Energy, H., 1996. Low Permeability Gas Reservoirs: Problems, Opportunities and Solutions for Drilling, Completion, Stimulation and Production, in: SPE 35577. Society of Petroleum Engineers, Calgary, Alberta, Canada. <https://doi.org/10.2118/35577-MS>
- Bertin, H.J., Apaydin, O.G., Castanier, L.M., Kovscek, A.R., Stanford, U., 1999. Foam Flow in Heterogeneous Porous Media: Effect of Cross Flow. *SPE J.* 4, 75–82.

<https://doi.org/10.2118/56009-PA>

Besha, A.T., Bekele, D.N., Naidu, R., Chadalavada, S., 2018. Recent advances in surfactant-enhanced In-Situ Chemical Oxidation for the remediation of non-aqueous phase liquid contaminated soils and aquifers. *Environ. Technol. Innov.* 9, 303–322. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.08.004>

Biache, C., Ghislain, T., Faure, P., Mansuy-Huault, L., 2011. Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution. *J. Hazard. Mater.* 188, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.102>

Biache, C., Lorgeoux, C., Andriatsiharoana, S., Colombano, S., Faure, P., 2015. Effect of pre-heating on the chemical oxidation efficiency: Implications for the PAH availability measurement in contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 286, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.041>

Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., Munier-Lamy, C., Leyval, C., 2008. Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability. *Environ. Pollut.* 156, 671–677. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.06.020>

Biache, C., Ouali, S., Cébron, A., Lorgeoux, C., Colombano, S., Faure, P., 2017. Bioremediation of PAH-contaminated soils: Consequences on formation and degradation of polar-polycyclic aromatic compounds and microbial community abundance. *J. Hazard. Mater.* 329, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.026>

Birak, P.S., Miller, C.T., 2009. Dense non-aqueous phase liquids at former manufactured gas plants : Challenges to modeling and remediation. *J. Contam. Hydrol.* 105, 81–98. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.12.001>

Blaker, T., Aarra, M.G., Skauge, A., Rasmussen, L., Celius, H.K., Martinsen, H.A., Vassenden, F., 2002. Foam for Gas Mobility Control in the Snorre Field: The FAWAG Project. *SPE Reserv. Eval. Eng.* 5, 317–323. <https://doi.org/10.2118/78824-PA>

Block, P.A., Brown, R.A., Robinson, D., 2004. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation., in: Proc., 4th Int. Conf. of Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Columbus, Ohio.

Boeije, C.S., Portois, C., Schmutz, M., Atteia, O., 2018. Tracking a Foam Front in a 3D, Heterogeneous Porous Medium. *Transp. Porous Media* 1–20. <https://doi.org/10.1007/s11242-018-1185-0>

Bonnard, M., Devin, S., Leyval, C., Morel, J.L., Vasseur, P., 2010. The influence of thermal desorption on genotoxicity of multipolluted soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 73, 955–960. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.02.023>

Boonamnuayvitaya, V., Jutaporn, P., Sae-Ung, S., Jarudilokkul, S., 2009. Removal of pyrene by colloidal gas aphrons of a biodegradable surfactant. *Sep. Purif. Technol.* 68, 411–416. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.06.018>

Bouzid, I., Maire, J., Ahmed, S.I., Fatin-Rouge, N., 2018a. Enhanced remedial reagents delivery in unsaturated anisotropic soils using surfactant foam. *Chemosphere* 210. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.081>

Bouzid, I., Maire, J., Brunol, E., Caradec, S., Fatin-Rouge, N., 2017. Compatibility of surfactants with activated-persulfate for the selective oxidation of PAH in

- groundwater remediation. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 6098–6106. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.038>
- Bouzid, I., Maire, J., Fatin-Rouge, N., 2018b. Surfactant foam enhanced persulfate delivery for the remediation of unsaturated anisotropic soils contaminated by hydrocarbons. *J. Hazard. Mater. Soumis.*
- Boving, T.B., Brusseau, M.L., 2000. Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media: Comparison of several solubilization agents. *J. Contam. Hydrol.* 42, 51–67. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00077-7)
- Brown, D.G., Gupta, L., Kim, T.H., Keith Moo-Young, H., Coleman, A.J., 2006. Comparative assessment of coal tars obtained from 10 former manufactured gas plant sites in the Eastern United States. *Chemosphere* 65, 1562–1569. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.068>
- Brown, G.S., Barton, L.L., Thomson, B.M., 2003. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Manag.* 23, 737–740. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00119-8](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00119-8)
- Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J.S., Liu, C.W., López, D., Armienta, M.A., Guilherme, L.R.G., Cuevas, A.G., Cornejo, L., Cumbal, L., Toujaguez, R., 2012. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Sci. Total Environ.* 429, 2–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>
- Calvet, E., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M., Coquet, Y., 2005. Les pesticides dans le sol : Conséquences agronomiques et environnementales, France Agr. ed.
- Casteel, F., Oil, C.S., Corp, G., 1988. Sweep Improvement in CO₂ Flooding by Use of Foaming Agents. *SPE Reserv. Eng.* 3. [https://doi.org/https://doi.org/10.2118/14392-PA](https://doi.org/10.2118/14392-PA)
- Cébron, A., Cortet, J., Criquet, S., Biaz, A., Calvert, V., Caupert, C., Pernin, C., Leyval, C., 2011. Biological functioning of PAH-polluted and thermal desorption-treated soils assessed by fauna and microbial bioindicators. *Res. Microbiol.* 162, 897–907. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2011.02.011>
- Cha, W., Choi, H., Kim, J., Cho, J., 2005. Water quality dependence on the depth of the vadose zone in SAT-simulated soil columns. *Water Sci. Technol. Water Supply* 5, 17–24. <https://doi.org/10.2166/ws.2005.0003>
- Chatzis, I., Morrow, N.R., Lim, H.T., 1983. Magnitude and Detailed Structure of Residual Oil Saturation. *Soc. Pet. Eng. J.* 23, 311–326. <https://doi.org/10.2118/10681-PA>
- Chauhan, S., Sharma, K., 2014. Effect of temperature and additives on the critical micelle concentration and thermodynamics of micelle formation of sodium dodecyl benzene sulfonate and dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous solution: A conductometric study. *J. Chem. Thermodyn.* 71, 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.12.019>
- Chen, L.-J., Lin, S.-Y., Huang, C.-C., Chen, E.-M., 1998. Temperature dependence of critical micelle concentration of polyoxyethyleneated non-ionic surfactants. *Colloids Surf., A* 135, 175–181. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00238-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00238-0)
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Yang, C., Lai, C., Zhang, C., Liu, Y., 2017. Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds. *Chem. Eng. J.* 314, 98–113.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.135>

- Chesis, P.L., Levin, D.E., Smith, M.T., Ernster, L., Ames, B.N., 1984. Mutagenicity of quinones: pathways of metabolic activation and detoxification. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 81, 1696–700. <https://doi.org/10.1073/pnas.81.6.1696>
- Chiu, C.Y., Chen, Y.H., Huang, Y.H., 2007. Removal of naphthalene in Brij 30-containing solution by ozonation using rotating packed bed. *J. Hazard. Mater.* 147, 732–737. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.068>
- Chowdiah, P., Misra, B.R., Kilbane, J.J., Srivastava, V.J., Hayes, T.D., 1998. Foam propagation through soils for enhanced in-situ remediation. *J. Hazard. Mater.* 62, 265–280. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00191-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00191-5)
- Colombano, S., Saada, A., Guerin, V., Bataillard, P., Bellenfant, G., Beranger, S., Hube, D., Blanc, C., Zornig, C., Girardeau, I., 2010. Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices. Final Rep. BRGM-RP-58609-FR pp 402. <https://doi.org/http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-58609-FR.pdf>
- Conn, C.A., Ma, K., Hirasaki, G.J., Biswal, S.L., 2014. Visualizing oil displacement with foam in a microfluidic device with permeability contrast. *Lab Chip* 14, 3968–77. <https://doi.org/10.1039/c4lc00620h>
- Couto, H.J.B., Massarani, G., Biscaia, E.C., Sant'Anna, G.L., 2009. Remediation of sandy soils using surfactant solutions and foams. *J. Hazard. Mater.* 164, 1325–1334. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.129>
- Crini, M.L., Taylor, J., 2007. Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants. *Soil Sediment Contam.* 16, 29–45. <https://doi.org/10.1080/15320380601077792>
- Cunningham, C.J., Pitschi, V., Anderson, P., Barry, D.A., Patterson, C., Peshkur, T.A., 2013. Field Application of a Rapid Spectrophotometric Method for Determination of Persulfate in Soil. *PLoS One* 8, 6–11. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065106>
- Daerr, A., Mogne, A., 2016. Pendent_Drop : An ImageJ Plugin to Measure the Surface Tension from an Image of a Pendent Drop. *J. Open Res. Softw.* 4, 2–6. <https://doi.org/10.5334/jors.97>
- Dahal, G., Holcomb, J., Socci, D., 2016a. Surfactant-Oxidation Co-Application for soil and groundwater Remediation. *Remediat. J.* 26, 101–108. <https://doi.org/10.1002/rem.20290>
- Dalland, M., Hanssena, J.E., Kristiansenb, T.S., 1994. Oil interaction with foams under static and flowing conditions in porous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 82, 129–140. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)02628-R](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02628-R)
- De Souza e Silva, P.T., Da Silva, V.L., Neto, B. de B., Simonnot, M.O., 2009. Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 168, 1269–1273. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.007>
- Del Campo Estrada, E., 2014. Écoulements de mousse pour la dépollution d'aquifères. Thèse de l'Université de Bordeaux.
- Deng, D., Lin, X., Ou, J., Wang, Z., Li, S., Deng, M., Shu, Y., 2015. Efficient chemical oxidation of high levels of soil-sorbed phenanthrene by ultrasound induced, thermally

- activated persulfate. *Chem. Eng. J.* 265, 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.055>
- Denkov, N.D., 2004. Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams. *Langmuir* 20, 9463–9505. <https://doi.org/10.1021/la049676o>
- Devlin, J., Parker, B., 1996. Optimum hydraulic conductivity to limit contaminant flux through cutoff walls. *Groundwater* 34, 719–726. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1996.tb02060.x>
- DG ENV, 2003. Science for Environment Policy In-depth Report: Soil Contamination: Impacts on Human Health. Report produced for the European Commission DG Environment. Bristol.
- Dholkawala, Z.F., Sarma, H.K., Kam, S.I., 2007. Application of fractional flow theory to foams in porous media. *J. Pet. Sci. Eng.* 57, 152–165. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2005.10.012>
- Ding, Y., Liu, B., Shen, X., Zhong, L., Li, X., 2013. Foam-Assisted Delivery of Nanoscale Zero Valent Iron in Porous Media. *J. Environ. Eng.* 139, 1206–1212. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000727](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000727)
- Diya'udeen, H.B., Abdul Aziz, A., Daud, W.M.A., 2012. On the Limitation of Fenton Oxidation Operational Parameters: A Review. *Int. J. Chem. React. Eng.* 10. <https://doi.org/10.1515/1542-6580.2913>
- Dominguez, C.M., Romero, A., Santos, A., 2018. Selective removal of chlorinated organic compounds from lindane wastes by combination of nonionic surfactant soil flushing and Fenton oxidation. *In Press. Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.170>
- Drenckhan, W., Hutzler, S., 2015. Structure and energy of liquid foams. *Adv. Colloid Interface Sci.* 224, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.05.004>
- Dueso, N., Cadière, F., 2009. Traitabilité des sols pollués : Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances 246.
- Duffield, A.R., Ramamurthy, R.S., Campanelli, J.R., 2003. Surfactant enhanced Mobilization Of Mineral Oil Within Porous Media. *Water. Air. Soil Pollut.* 143, 111–122. <https://doi.org/10.1023/A:1022829204883>
- Dufresne, M., 2013. Les technologies de traitement des sols contaminés: lesquelles sont durables? Thèse de l'Université de Sherbrooke.
- Dugan, P.J., Siegrist, R.L., Crimi, M.L., 2010. Coupling surfactants/cosolvents with oxidants for enhanced DNAPL removal: A review. *Remediat. J.* 20, 27–49. <https://doi.org/10.1002/rem.20249>
- Edwards, B.D.A., Luthy, R.G., 1994. Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems. *J. Environ. Eng.* 120, 5–22. [https://doi.org/https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1994\)120:1\(5\)](https://doi.org/https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1994)120:1(5))
- Edwards, D.A., Luthy, R.G., Liu, Z., 1991. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environmental Sci. Technol.* 25, 127–133. <https://doi.org/10.1021/es00013a014>
- Estrada, E.D.C., Bertin, H., Atteia, O., 2015. Experimental Study of Foam Flow in Sand Columns: Surfactant Choice and Resistance Factor Measurement. *Transp. Porous*

- Media 107. 335-354. <https://doi.org/10.1007/s11242-015-0479-8>
- Ettinger, R., Radke, C., 1992. Influence of Texture on Steady Foam Flow in Berea Sandstone. *SPE Reserv. Eng.* 7, 83–90. <https://doi.org/10.2118/19688-PA>
- Ewers, E., Sutherland, K.L., 1946. The Role Of Surface Transport in The Stability And Breakdown Of Foams. *Aust. J. Sci. Res. Ser. A Phys. Sci.* 5, 697. <https://doi.org/10.1071/CH9520697>
- Farajzadeh, R., Andrianov, A., Krastev, R., Hirasaki, G.J., Rossen, W.R., 2012. Foam-oil interaction in porous media: Implications for foam assisted enhanced oil recovery. *Adv. Colloid Interface Sci.* 183–184, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.07.002>
- Ferrarese, E., Andreottola, G., Oprea, I.A., 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *J. Hazard. Mater.* 152, 128–139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.080>
- Fiorenza, S., Miller, C.A., Oubre, C.L., Ward, C.H., Annable, M.D., Hirasaki, G.J., Jackson, R.E., Jawitz, J.W., Lawson, J.B., Miller, C.A., Pope, G.A., 2000. NAPL removal : surfactants, foams, and microemulsions. Lewis Publ.
- Fleet, G.W., 1986. Oxidation and reduction In Organic reaction mechanisms, Eds Knippe. ed. Wiley & Sons, Chichester – New York – Toronto – Singapore, 323.
- Forsey, S.P., 2004. In situ Chemical Oxidation of Creosote/Coal Tar Residuals : Experimental and Numerical Investigation. Thèse de l'Université de Waterloo.
- Forsey, S.P., Thomson, N.R., Barker, J.F., 2010. Oxidation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons by permanganate. *Chemosphere* 79, 628–636. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.027>
- Fu, Y., Liu, L., Yu, H.Z., Wang, Y.M., Guo, Q.X., 2005. Quantum-chemical predictions of absolute standard redox potentials of diverse organic molecules and free radicals in acetonitrile. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 7227–7234. <https://doi.org/10.1021/ja0421856>
- Gan, S., Lau, E. V., Ng, H.K., 2009. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *J. Hazard. Mater.* 172, 532–549. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.118>
- Gauglitz, P.A., Friedmann, F., Kam, S.I., Rossen, W.R., 2002. Foam generation in homogeneous porous media. *Chem. Eng. Sci.* 57, 4037–4052. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00340-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00340-8)
- Ghosh, K.K., Pandey, A., Roy, S., 2000. Micellar kinetics of hydrolysis of hydroxamic acids in zwitterionic sulfobetaine surfactants. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 163, 293–300. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00343-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00343-X)
- Ghosh, M., Singh, S.P., 2005. A Review on Phytoremediation of Heavy Metals and Utilization of Its By-products. *Appl. Ecol. Environ. Res.* 3. https://doi.org/10.15666/aeer/0301_001018
- Girard, M.-C., Walter, C., Rémy, J.-C., Berthelin, J., Morel, J.-L., 2011. *Sols et environnement : 2e édition*. Dunod.
- Gogoi, S.B., 2011. Adsorption – Desorption of Surfactant for Enhanced Oil Recovery. *Transp. Porous Media.* 90, 589–604. <https://doi.org/10.1007/s11242-011-9805-y>
- Gryzenia, J., Cassidy, D., Hampton, D., 2009. Production and accumulation of surfactants

- during the chemical oxidation of PAH in soil. *Chemosphere* 77, 540–545. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.012>
- Gueven, I., Frijters, S., Harting, J., Luding, S., Steeb, H., 2017. Hydraulic properties of porous sintered glass bead systems. *Granul. Matter* 19, 1–21. <https://doi.org/10.1007/s10035-017-0705-x>
- Guilisaite, V., 2008. Transport réactif en milieux poreux non saturés. Thèse de l'institut National Polytechnique de Lorraine.
- Gültekin, I., Ince, N.H., 2007. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *J. Environ. Manage.* 85, 816–832. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.020>
- Haapea, P., Tuhkanen, T., 2006. Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *J. Hazard. Mater.* 136, 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.033>
- Hadibarata, T., Tachibana, S., Askari, M., 2011. Identification of Metabolites from Phenanthrene oxidation by Phenoloxidases and Dioxygenases of *Polyporus* sp.S133. *J. Microbiol. Biotechnol.* 21, 299–304. <https://doi.org/10.4014/jmb.1011.11009>
- Hahladakis, J.N., Lekkas, N., Smponias, A., Gidarakos, E., 2014. Sequential application of chelating agents and innovative surfactants for the enhanced electroremediation of real sediments from toxic metals and PAHs. *Chemosphere* 105, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.022>
- Hanafiah, S.A., Mohamed, M.A., Caradec, S., Fatin-Rouge, N., 2018. Treatment of heavy petroleum hydrocarbons polluted soil leachates by ultrafiltration and oxidation for surfactant recovery. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 2568–2576. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.055>
- Hauswirth, S.C., Birak, P.S., Rylander, S.C., Miller, C.T., 2012. Mobilization of manufactured gas plant tar with alkaline flushing solutions. *Environ. Sci. Technol.* 46, 426–433. <https://doi.org/10.1021/es202278s>
- Hauswirth, S.C., Miller, C.T., 2014. A comparison of physicochemical methods for the remediation of porous medium systems contaminated with tar. *J. Contam. Hydrol.* 167, 44–60. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.08.002>
- Hirasaki, G., Hughes, J., Miller, C.A., 2005. Foam Delivery of Hydrogen for Enhanced Aquifer Contacting and Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents. Rice Univ., Houston (TX).
- Hirasaki, G.J., Miller, C.A., Szafranski, R., Lawson, J., Akiya, N., 1997. Surfactant/Foam Process for Aquifer Remediation, in: International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers, Houston, Texas. <https://doi.org/10.2118/37257-MS>
- Hirasaki, G.J., Miller, C.A., Szafranski, R., Lawson, J.B., Akiya, N., 1997. Surfactant/Foam Process for Aquifer Remediation. *Int. Symp. Oilf. Chem.* <https://doi.org/10.2118/37257-MS>
- Hirasaki, G.J., Miller, C.A., Szafranski, R., Tanzil, D., Lawson, J.B., Meinardus, H., Jin, M., Londergan, J.T., Jackson, R.E., Pope, G.A., Wade, W.H., 1997. Field Demonstration of the Surfactant/Foam Process for Aquifer Remediation, in: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 5-8 October, San Antonio, Texas.

- Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., L.B., 2002. Surfactants and polymers in aqueous solution. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 435.
- Holtz, M.H., 2009. Optimizing Permanent CO₂ Sequestration in Brine Aquifers: Example from the Upper Frio, Gulf of Mexico, in: Grobe, M., Pashin, J.C., Dodge, R.L. (Eds.), Carbon Dioxide Sequestration in Geological Media—State of the Science. <https://doi.org/https://doi.org/10.1306/St591317>
- Huang, C.W., Chang, C.H., 2000. A laboratory study on foam-enhanced surfactant solution flooding in removing n-pentadecane from contaminated columns. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 173, 171–179. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00604-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00604-X)
- Huang, K.C., Couttenye, R. a, Hoag, G.E., 2002a. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere* 49, 413–20. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00330-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00330-2)
- Huang, K.C., Zhao, Z., Hoag, G.E., Dahmani, A., Block, P.A., 2005. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere* 61, 551–560. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.032>
- Huguenot, D., Mousset, E., Hullebusch, E.D. Van, Oturan, M.A., 2015. Combination of surfactant enhanced soil washing and electro-Fenton process for the treatment of soils contaminated by petroleum hydrocarbons. *J. Environ. Manage.* 153, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.037>
- Huh, D., Cochrane, T., Kovarik, F., 1989. The Effect of Microscopic Heterogeneity on CO₂ - Foam Mobility. Part 1- Mechanistic Study. *J. Pet. Technol.* 41, 872–879. <https://doi.org/https://doi.org/10.2118/17359-PA>
- Humel, S., Schmidt, S.N., Sumetzberger-, M., Mayer, P., Loibner, A.P., 2017. Enhanced accessibility of PAHs and heterocyclic PAHs in industrially contaminated soil after passive dosing of a competitive sorbate. *Environ. Sci. Technol.* 51 (14). 8017–8026. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01198>
- INERIS, 2005. Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Consulté le 11 Octobre 2018 [WWW Document]. URL <https://www.ineris.fr/fr/base-documentaire#stheme-1921>
- ITRC, 2004. Strategies for Monitoring the Performance of DNAPL Source Zone Remedies, ITRC Technical and Regulatory Guidance.
- Jauregi, P., Varley, J., 1999. Colloidal gas aphrons: Potential applications in biotechnology. *Trends Biotechnol.* 17, 389–395. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(99\)01363-3](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(99)01363-3)
- Jensen, J.A., Friedmann, F., 1987. Physical and Chemical Effects of an Oil Phase on the Propagation of Foam in Porous Media, in: SPE California Regional Meeting. Society of Petroleum Engineers, Ventura, California.
- Jeong, S., Roosevelt, S.E., 2000. Micromodel Study of Surfactant Foam Remediation of Residual Trichloroethylene. *Environmental Sci. Technol.* 34, 3456–3461. <https://doi.org/10.1021/es9910558>
- Jeong, S.W., 2005. Evaluation of the use of capillary numbers for quantifying the removal of DNAPL trapped in a porous medium by surfactant and surfactant foam floods. *J. Colloid Interface Sci.* 282, 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.108>

- Jeong, S.W., Corapcioglu, M.Y., 2005. Force analysis and visualization of NAPL removal during surfactant-related floods in a porous medium. *J. Hazard. Mater.* 126, 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2005.06.015>
- Jeong, S.W., Corapcioglu, M.Y., 2003. A micromodel analysis of factors influencing NAPL removal by surfactant foam flooding. *J. Contam. Hydrol.* 60, 77–96. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00054-2](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00054-2)
- Joekar-Niasar, V., Hassanizadeh, S.M., Leijnse, A., 2008. Insights into the relationships among capillary pressure, saturation, interfacial area and relative permeability using pore-network modeling. *Transp. Porous Media* 74, 201–219. <https://doi.org/10.1007/s11242-007-9191-7>
- Johnson, M.D., Keinath, M.T., Weber, W.J., 2001. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 14. Characterization and Modeling of Phenanthrene Desorption Rates. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1688–1695. <https://doi.org/10.1021/es001391k>
- Johnson, R.L., Tratnyek, P.G., Johnson, R.O.B., 2008. Persulfate persistence under thermal activation conditions. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9350–9356. <https://doi.org/10.1021/es8019462>
- Jones, S.A., Bent, V. van der, Farajzadeh, R., Rossen, W.R., Vincent-Bonnieu, S., 2016. Surfactant screening for foam EOR: correlation between bulk and core flood experiments. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 500, 166–176. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.072>
- Jousse, F., 2016. Processus physico-chimiques à l'origine des différences d'efficacité des techniques de traitement de sols pollués aux hydrocarbures. Thèse de l'Université Michel de Montaigne - Bordeaux III.
- Kang, N., Hua, I., 2005. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. *Chemosphere* 61, 909–922. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.039>
- Ke, Y., Ning, X. an, Liang, J., Zou, H., Sun, J., Cai, H., Lin, M., Li, R., Zhang, Y., 2018. Sludge treatment by integrated ultrasound-Fenton process: Characterization of sludge organic matter and its impact on PAHs removal. *J. Hazard. Mater.* 343, 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2017.09.030>
- Khan, F.I., Husain, T., Hejazi, R., 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *J. Environ. Manage.* 71, 95–122. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.02.003>
- Khatib, Z.I., Hirasaki, G.J., Falls, a. H., 1988. Effects of Capillary Pressure on Coalescence and Phase Mobilities in Foams Flowing Through Porous Media. *SPE Reserv. Eng.* 3, 919–926. <https://doi.org/10.2118/15442-PA>
- Kilbane, J.J., Chowdiah, P., Kayser, K.J., Misra, B., Jackowski, K.A., Srivastava, V.J., Sethu, G.N., Nikolov, A.D., Wasan, D.T., Hayes, T.D., 1997. Remediation of contaminated soils using foams. *L. Contam. Reclam.* 5, 41–54.
- Kim, I.S., Park, J.S., Kim, K.W., 2001. Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry. *Appl. Geochemistry* 16, 1419–1428. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00043-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00043-9)
- Kishikawa, N., Wada, M., Ohba, Y., Nakashima, K., Kuroda, N., 2004. Highly sensitive and

selective determination of 9,10-phenanthrenequinone in airborne particulates using high-performance liquid chromatography with pre-column derivatization and fluorescence detection. *J. Chromatogr. A* 1057, 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.09.080>

Klevens, H.B., 1950. Effect of Electrolytes Upon the Solubilization of Hydrocarbons and Polar Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3780–3785. <https://doi.org/10.1021/ja01164a124>

Koczo, K., Lobo, A., Wasan, D.T., 1992. Effect of Oil on Foam Stability: Aqueous Foams Stabilized by Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 150, 492–506. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90218-B](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90218-B)

Kommalapati, R.R., Valsaraj, K.T., Constant, W.D., Dipak, R., 1998. Soil flushing using colloidal gas aphron suspensions generated from a plant-based surfactant. *J. Hazard. Mater.* 60, 73–87. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00156-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00156-8)

Kornev, K.G., Neimark, A.V., Rozhkov, A.N., 1999. Foam in porous media: thermodynamic and hydrodynamic peculiarities, *Advances in Colloid and Interface Science.* 82, 127–187. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00013-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00013-5)

Kornmüller, A., Cuno, M., Wiesmann, U., 1997. Selective ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions. *Water Sci. Technol.* 35, 57–64. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00009-7)

Kovscek, A.R., Bertin, H.J., 2003. Foam mobility in heterogeneous porous media. *Transp. Porous Media* 52, 37–49. <https://doi.org/10.1023/A:1022368228594>

Kovscek, A.R., Radke, C.J., 1994. Fundamentals of Foam Transport in Porous Media, in: *Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry.* American Chemical Society, Washington, DC, pp. 115–163. <https://doi.org/10.1021/ba-1994-0242.ch003>

Kovscek, A.R., Tang, G.Q., Radke, C.J., 2007. Verification of Roof snap-off as a foam-generation mechanism in porous media at steady state. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 302, 251–260. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.02.034>

Kulik, N., Goi, A., Trapido, M., Tuhkanen, T., 2006. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *J. Environ. Manage.* 78, 382–391. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.05.005>

Kumar, N., Tyagi, R., Tyagi, V.K., 2018. Efficiency of single and mixed dimeric surfactants micelles on solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons 2, 1–9. <https://doi.org/10.63019/ace.v1i2.545>

Kuppusamy, S., Thavamani, P., Venkateswarlu, K., 2017. Chemosphere Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere* 168, 944–968. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.115>

Lamichhane, S., Krishna, K.C.B., Sarukkalige, R., 2017. Surfactant-enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: A review. *J. Environ. Manage.* 199, 46–61. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.037>

Lau, E. Von, Gan, S., Kiat, H., Eong, P., 2014. Extraction agents for the removal of polycyclic

- aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies. Environ. Pollut. 184, 640–649. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.010>
- Laurent, F., Cébron, A., Schwartz, C., Leyval, C., 2012. Oxidation of a PAH polluted soil using modified Fenton reaction in unsaturated condition affects biological and physico-chemical properties. Chemosphere 86, 659–664. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.018>
- Lemaire, J., Buès, M., Kabeche, T., Hanna, K., Simonnot, M.O., 2013a. Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. J. Environ. Chem. Eng. 1, 1261–1268. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.018>
- Lemaire, J., Laurent, F., Leyval, C., Schwartz, C., Buès, M., Simonnot, M.O., 2013b. PAH oxidation in aged and spiked soils investigated by column experiments. Chemosphere 91, 406–414. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.003>
- Lemière, B., Seguin, J., Le Guern, C., Guyonnet, D., Baranger, P., Saada, A., Darmendral, D., Conil, P., Bodénan, F., Fauconnier, D., Hubé, D., Colombano, S., 2008. Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. Document du BRGM 300.
- Leoz-Garziandia, E., 2001. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. Rapport INERIS Convention 41/2000.
- Li, J., Chen, B., 2014. Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. Chem. Eng. Sci. 57, 2825–2835. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00169-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00169-0)
- Li, R., Yan, W., Liu, S., Hirasaki, G., Miller, C., 2010. Foam Mobility Control for Surfactant Enhanced Oil Recovery. SPE J. 15, 20–23. <https://doi.org/10.2118/113910-PA>
- Li, R.F., Hirasaki, G.J., Miller, C. a, Masalmeh, S.K., Oman, S.T., 2012. Wettability Alteration and Foam Mobility Control in a Layered , 2D Heterogeneous Sandpack. SPE J. 1207–1220. <https://doi.org/10.2118/141462-MS>
- Li, R.F., Yan, W., Liu, S., Hirasaki, G., Miller, C.A., 2010. Foam Mobility Control for Surfactant Enhanced Oil Recovery. SPE J. 15, 928–942.
- Li, Y., Liao, X., Huling, S.G., Xue, T., Liu, Q., Cao, H., Lin, Q., 2019. The combined effects of surfactant solubilization and chemical oxidation on the removal of polycyclic aromatic hydrocarbon from soil. Sci. Total Environ. 647, 1106–1112. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.420>
- Li, Y., Zhang, C., Chen, C., Chen, H., 2018. Calculation of Capillary Rise Height of Soils by SWCC Model. Adv. Civ. Eng. 2018, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2018/5190354>
- Li, Z., 2004. Surfactant-enhanced oxidation of trichloroethylene by permanganate-proof of concept. Chemosphere 54, 419–423. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00752-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00752-5)
- Li, Z., Hanlie, H., 2008. Combination of surfactant solubilization with permanganate oxidation for DNAPL remediation. Water Res. 42, 605–614. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.010>
- Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., 2004. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. Chemosphere 55, 1213–1223.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.029>

- Liang, C., Huang, C.F., Mohanty, N., Kurakalva, R.M., 2008a. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere* 73, 1540–1543. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.043>
- Liang, C., Lee, I., Hsu, I., Liang, C., Lin, Y., 2008b. Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media 70, 426–435. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.077>
- Liang, C., Su, H., 2009a. Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 5558–5562. <https://doi.org/10.1021/ie9002848>
- Liang, C., Wang, Z., Bruell, C.J., 2007. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* 66, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.026>
- Liang, C.J., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., 2003. Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-Trichloroethane (TCA) in Aqueous Systems and Soil Slurries. *Soil Sediment Contam.* 12, 207–228. <https://doi.org/10.1080/713610970>
- Liang, X., Zhang, M., Guo, C., Abel, S., Yi, X., Lu, G., Yang, C., Dang, Z., 2014a. Competitive solubilization of low-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons mixtures in single and binary surfactant micelles. *Chem. Eng. J.* 244, 522–530. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.097>
- Liao, C., Kang, S., Wu, F., 2001. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process. *Chemosphere* 44, 1193–1200. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00278-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00278-2)
- Liao, X., Zhao, D., Yan, X., Huling, S.G., 2014. Identification of persulfate oxidation products of polycyclic aromatic hydrocarbon during remediation of contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 276, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.018>
- Lin, C., Gan, S., Kiat, H., 2011. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere* 83, 1414–1430. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.026>
- Liu, H., Bruton, T.A., Doyle, F.M., Sedlak, D.L., 2014. In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: Decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.* 48, 10330–10336. <https://doi.org/10.1021/es502056d>
- Liu, L., Lin, S., Zhang, W., Farooq, U., Shen, G., Hu, S., 2018. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfachloropyridazine in heat-activated persulfate oxidation process. *Chem. Eng. J.* 346, 515–524. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.068>
- Lominchar, M.A., Santos, A., de Miguel, E., Romero, A., 2018. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate. *Sci. Total Environ.* 622–623, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.263>
- Long, A., Zhang, H., Lei, Y., 2013. Surfactant flushing remediation of toluene contaminated soil: Optimization with response surface methodology and surfactant recovery by selective oxidation with sulfate radicals. *Sep. Purif. Technol.* 118, 612–619.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.08.001>

Long, J., Li, L., Jin, Y., Sun, H., Zheng, Y., Tian, S., 2016. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed micelles composed of a photoresponsive surfactant and a conventional non-ionic surfactant. *Sep. Purif. Technol.* 160, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.010>

Longpré-girard, M., Martel, R., Robert, T., Lefebvre, R., Lauzon, J., 2016. 2D sandbox experiments of surfactant foams for mobility control and enhanced LNAPL recovery in layered soils. *J. Contam. Hydrol.* 193, 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.09.001>

López-Vizcaíno, R., Sáez, C., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., 2012. The use of a combined process of surfactant-aided soil washing and coagulation for PAH-contaminated soils treatment. *Sep. Purif. Technol.* 88, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.038>

Lundstedt, S., 2003. Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Thèse de l'Université de Umea. Suède.

Lundstedt, S., Persson, Y., Öberg, L., 2006. Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere* 65, 1288–1294. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.031>

Lundstedt, S., White, P.A., Lemieux, C.L., Lynes, K.D., Lambert, I.B., Öberg, L., Haglund, P., Tysklind, M., Berg, L., 2007. Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated Sites. *AMBIOT A J. Hum. Environ.* 36, 475–485. [https://doi.org/10.1579/0044-7447\(2007\)36\[475:SFATHO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1579/0044-7447(2007)36[475:SFATHO]2.0.CO;2)

Lv, C., Chen, J., Wang, X., 2017. Evaluation of surfactant performance in in situ foam flushing for remediation of dichlorodiphenyltrichloroethane-contaminated soil. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14, 631–638. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1175-0>

Ma, K., Lontas, R., Conn, C.A., Hirasaki, G.J., Biswal, S.L., 2012. Visualization of improved sweep with foam in heterogeneous media using microfluidics. *Soft Matter* 8, 10669–10675. <https://doi.org/10.1039/c2sm25833a>

Ma, L., Zhang, J., Han, L., Li, W., Xu, L., Hu, F., Li, H., 2012. The effects of aging time on the fraction distribution and bioavailability of PAH. *Chemosphere* 86, 1072–1078. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.065>

Madunić-Čačić, D., Sak-Bosnar, M., Matešić-Puač, R., Samardžić, M., 2012. Potentiometric determination of anionic surfactants in formulations containing cocoamidopropyl betaine. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 875–885.

Maire, J., 2018. Développement de techniques pour la remédiation d'aquifères pollués par des composés organochlorés. Thèse de l'Université de Bourgogne Franche - Comté.

Maire, J., Brunol, E., Fatin-Rouge, N., 2018a. Shear-thinning fluids for gravity and anisotropy mitigation during soil remediation in the vadose zone. *Chemosphere* 197, 661–669. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.101>

Maire, J., Coyer, A., Fatin-rouge, N., 2015. Surfactant foam technology for in situ removal of heavy chlorinated. *J. Hazard. Mater.* 299, 630–638. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.071>

- Maire, J., Davarzani, Hossein Colombano, S., Fatin-Rouge, N., 2018b. Innovative targeted H₂-delivery technology for the bioremediation of aquifers contaminated by dissolved chlorinated compounds. *Environ. Pollut.* Submitted.
- Maire, J., Fatin-Rouge, N., 2017. Surfactant foam flushing for in situ removal of DNAPLs in shallow soils. *J. Hazard. Mater.* 321, 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.017>
- Maire, J., Joubert, A., Kaifas, D., Invernizzi, T., Marduel, J., Colombano, S., Cazaux, D., Marion, C., Klein, P., Dumestre, A., Fatin-rouge, N., 2018c. Assessment of flushing methods for the removal of heavy chlorinated compounds DNAPL in an alluvial aquifer. *Sci. Total Environ.* 612, 1149–1158. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.309>
- Mann, M.J., Dahlstrom, D., Esposito, P., Everett, L.G., Peterson, G., Traver, G., 1993. Innovative Site Remediation Technology: Soil Washing/Soil Flushing Volume 3. Anapolis, MD.
- Mar Mar, S., Yu, L.E., Hung, K., Chen, B., 2006. Solubilization of Selected Polycyclic Aromatic Compounds by Nonionic Surfactants. *J. Surfactants Deterg.* 9, 237–244. <https://doi.org/10.1007/s11743-006-5003-2>
- Masrat, R., Maswal, M., Dar, A.A., 2013. Competitive solubilization of naphthalene and pyrene in various micellar systems. *J. Hazard. Mater.* 244–245, 662–670. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.057>
- Mc Conkey, B.J., Duxbury, C.L., Dixon, D.G., Greenberg, B.M., 1997. Toxicity of a PAH Photooxidation Product to the Bacteria Photobacterium phosphoreum and the Duckweed Lemna gibba: Effects of Phenanthrene and its Primary Photoproduct, Phenanthrenequinone. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 892–899. [https://doi.org/10.1089/1551-5028\(1997\)016<0892:TOAPPP>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1089/1551-5028(1997)016<0892:TOAPPP>2.3.CO;2)
- Mc Laughlan, R.G., Merrick, N.P., Davis, G.B., 2006. Natural attenuation : a scoping review, CRC CARE Technical Report no.3, CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment. Adelaide, Australia.
- Medina, R., David Gara, P.M., Fernández-González, A.J., Rosso, J.A., Del Panno, M.T., 2018. Remediation of a soil chronically contaminated with hydrocarbons through persulfate oxidation and bioremediation. *Sci. Total Environ.* 618, 518–530. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.326>
- Milne, D.D., Clark, A.I., Perry, R., 1986. Acid Tars: Their Production, Treatment and Disposal in the U.K. *Waste Manag. Res.* 4, 407–418. <https://doi.org/10.1177/0734242X8600400159>
- Mora, V.C., Madueño, L., Peluffo, M., Rosso, J.A., Del Panno, M.T., Morelli, I.S., 2014. Remediation of phenanthrene-contaminated soil by simultaneous persulfate chemical oxidation and biodegradation processes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 7548–7556. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2687-0>
- Mora, V.C., Madueño, L., Peluffo, M., Rosso, J.A., Panno, T., Del, Morelli, I.S., 2016. Remediation of phenanthrene-contaminated soil by simultaneous persulfate chemical oxidation and biodegradation processes. *Environmental Science and Pollution Research.* 21. 7548–7556. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2687-0>
- Mousset, E., Huguenot, D., Hullebusch, E.D. Van, Oturan, N., Guibaud, G., Esposito, G., Oturan, M.A., 2016. Impact of electrochemical treatment of soil washing solution on

- PAH degradation efficiency and soil respirometry. Environ. Pollut. 211, 354–362. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.021>
- Mousset, E., Oturan, N., van Hullebusch, E.D., Guibaud, G., Esposito, G., Oturan, M.A., 2014a. Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-Fenton process - Study of soil washing recycling possibilities and environmental impact. Water Res. 48, 306–316. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.044>
- Mousset, E., Oturan, N., van Hullebusch, E.D., Guibaud, G., Esposito, G., Oturan, M.A., 2014b. Treatment of synthetic soil washing solutions containing phenanthrene and cyclodextrin by electro-oxidation. Influence of anode materials on toxicity removal and biodegradability enhancement. Appl. Catal. B Environ. 160–161, 666–675. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.018>
- Muggeridge, A., Cockin, A., Webb, K., Frampton, H., Collins, I., Moulds, T., Salino, P., 2014. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 372. 2012-0320. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0320>
- Mulligan, C.N., Eftekhari, F., 2003. Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil. Eng. Geol. 70, 269–279. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(03\)00095-4](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(03)00095-4)
- Mulligan, C.N., Wang, S., 2006. Remediation of a heavy metal-contaminated soil by a rhamnolipid foam. Eng. Geol. 85, 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2005.09.029>
- Murray, M.D., Darvell, B.W., 1990. A protocol for contact angle measurement. J. Phys. D. Appl. Phys. 23, 1150–1155. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/23/9/003>
- Nadarajah, N., Van Hamme, J., Pannu, J., Singh, A., Ward, O., 2002. Enhanced transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons using a combined Fenton's reagent, microbial treatment and surfactants. Appl. Microbiol. Biotechnol. 59, 540–544. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1073-x>
- Nadim, F., Huang, K.C., Dahmani, A.M., 2006. Remediation of soil and ground water contaminated with PAH using heat and Fe(II)-EDTA catalyzed persulfate oxidation. Water, Air, Soil Pollut. Focus 6, 227–232. <https://doi.org/10.1007/s11267-005-9008-z>
- Nakagawa T, 1967. Nonionic surfactants. M.J. Schck, Dekker, New York, 287.
- Nam, K., Rodriguez, W., Kukor, J.J., 2001. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. Chemosphere 45, 11–20. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00051-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00051-0)
- Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Gourdon, R., 2007. Effects of aging on the extractability of naphthalene and phenanthrene from Mediterranean soils. J. Hazard. Mater. 146, 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.032>
- Ndjou'ou, A.C., Cassidy, D., 2006. Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil. Chemosphere 65, 1610–1615. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.036>
- Neta, P., Huie, R.E., Ross, A.B., 1988. Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution. J. Phys. Chem. 17, 1027–1284. <https://doi.org/10.1063/1.555808>
- Neta, P., Zemel, I.H., 1977. Rate Constants and Mechanism of Reaction of S₀₄⁻ with

- Aromatic Compounds. J. Am. Chem. Soc. 99, 163–164. <https://doi.org/10.1021/ja00443a030>
- Nguyen, Q.P., Currie, P.K., Zitha, P.L.J., Technology, D.U., 2005. Effect of Crossflow on Foam-Induced Diversion in Layered Formations. SPE J. 10, 54–65. <https://doi.org/https://doi.org/10.2118/82270-PA>
- Nikolov, A.D., Wasan, D.T., Huang, D.W., Edwards, D.A., 1986. The Effect of Oil on Foam Stability: Mechanisms and Implications for Oil Displacement by Foam in Porous Media, in: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, New Orleans, Louisiana. <https://doi.org/https://doi.org/10.2118/15443-MS>
- Nwiduee, L.N., Lebedev, M., Barifcani, A., Sarmadivaleh, M., Iglauer, S., 2017. Wettability alteration of oil-wet limestone using surfactant-nanoparticle formulation. J. Colloid Interface Sci. 504, 334–345. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.078>
- Osei-bonsu, K., Shokri, N., Grassia, P., 2015. Foam stability in the presence and absence of hydrocarbons: From bubble- to bulk-scale. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 481, 514–526. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.06.023>
- Palmroth, M.R.T., Langwaldt, J.H., Aunola, T.A., Goi, A., Puhakka, J.A., Tuhkanen, T.A., 2006. Treatment of PAH-contaminated soil by combination of Fenton's reaction and biodegradation. J. Chem. Technol. Biotechnol. 81, 598–607. <https://doi.org/10.1002/jctb.1476>
- Paria, S., 2008. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. Adv. Colloid Interface Sci. 138, 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.11.001>
- Paria, S., Khilar, K.C., 2004. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid – water interface. 110, 75–95. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.03.001>
- Peluffo, M., Mora, V.C., Morelli, I.S., Rosso, J.A., 2018. Persulfate treatments of phenanthrene-contaminated soil: Effect of the application parameters. Geoderma 317, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.12.016>
- Peluffo, M., Pardo, F., Santos, A., Romero, A., 2016. Science of the Total Environment Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. Sci. Total Environ. 563–564, 649–656. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.034>
- Peng, H., Zhang, W., Xu, L., Fu, R., Lin, K., 2016. Oxidation and mechanism of decabromodiphenyl ether (BDE209) by thermally activated persulfate (TAP) in a soil system. Chem. Eng. J. 306, 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.066>
- Peng, L., Wang, L., Hu, X., Wu, P., Wang, X., Huang, C., Wang, X., Deng, D., 2016. Ultrasound assisted, thermally activated persulfate oxidation of coal tar DNAPLs. J. Hazard. Mater. 318, 497–506. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.014>
- Pilli, S., Yan, S., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y., 2015. Overview of Fenton pre-treatment of sludge aiming to enhance anaerobic digestion. Rev. Environ. Sci. Bio/Technology 14, 453–472. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9368-4>
- Portois, C., 2018. Comportement de la mousse en milieu poreux pour confiner une source de pollution : potentialités, contraintes et démonstration en site réel. Thèse de l'Université Bordeaux Montaigne.

- Portois, C., Essouayed, E., Annable, M.D., Guiserix, N., Joubert, A., Atteia, O., 2018. Field demonstration of foam injection to contain a chlorinated solvent source zone. *J. Contam. Hydrol.* 214, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.04.003>
- Profio, P. Di, Germani, R., Savelli, G., Cerichelli, G., Chiarini, M., Mancini, G., Bunton, C.A., Gillitt, N.D., 1998. Effects of Headgroup Structure on the Incorporation of Anions into Sulfobetaine Micelles. Kinetic and Physical Evidence. *Langmuir* 2, 2662–2669. <https://doi.org/10.1021/la971106j>
- Pugh, R.J., 1996. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming. *Adv. Colloid Interface Sci.* 64, 67–142. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(95\)00280-4](https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00280-4)
- Ranc, B., 2016. Oxydation chimique in situ de la zone non saturée de sols contaminés par du goudron de houille : du laboratoire au terrain. Thèse de l'Université de Lorraine.
- Ranc, B., Faure, P., Croze, V., Lorgeoux, C., Simonnot, M., 2017. Comparison of the effectiveness of soil heating prior or during in situ chemical oxidation (ISCO) of aged PAH-contaminated soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 11265–1127. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8731-0>
- Ranc, B., Faure, P., Croze, V., Simonnot, M.O., 2016. Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *J. Hazard. Mater.* 312, 280–297. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.068>
- Ransohoff, T.C., Radke, C.J., 1988. Mechanisms of Foam Generation in Glass-Bead Packs. *SPE Reserv. Eng.* 3, 573–585. <https://doi.org/10.2118/15441-PA>
- Rathfelder, K.M., Abriola, L.M., Singletary, M.A., Pennell, K.D., 2003. Influence of surfactant-facilitated interfacial tension reduction on chlorinated solvent migration in porous media: Observations and numerical simulation. *J. Contam. Hydrol.* 64, 227–252. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00205-X](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00205-X)
- Reddy, K.R., 2010. Technical Challenges to In-situ Remediation of Polluted Sites. *Geotech. Geol. Eng.* 28, 211–221. <https://doi.org/10.1007/s10706-008-9235-y>
- Richardson, S.D., Lebron, B.L., Miller, C.T., Aitken, M.D., 2011. Recovery of phenanthrene-degrading bacteria after simulated in situ persulfate oxidation in contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 45, 719–725. <https://doi.org/10.1021/es102420r>
- Rio, E., Drenckhan, W., Salonen, A., Langevin, D., 2014. Unusually stable liquid foams. *Adv. Colloid Interface Sci.* 205, 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.023>
- Rivas, F.J., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. 138, 234–251. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.048>
- Rivas, F.J., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments. *J. Hazard. Mater.* 138, 234–251. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.048>
- Robert, T., Martel, R., Lefebvre, R., Lauzon, J.M., Morin, A., 2017. Impact of heterogeneous properties of soil and LNAPL on surfactant-enhanced capillary desaturation. *J. Contam. Hydrol.* 204, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.07.006>
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed

- alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247–255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)
- Rodier, J., Bazin, C., Chambon, J.P., Champsaur, H., Rodi, L., 2005. *L'analyse de l'eau*, 8th ed. Paris, 619.
- Rodríguez-Eugenio, N., McLaughlin, M., Pennock, D., 2018. Soil Pollution: a hidden reality. Rome, FAO. <https://doi.org/10.1287/mnsc.1100.1195>
- Rodríguez Couto, S., Toca Herrera, J.L., 2006. Industrial and biotechnological applications of laccases: A review. *Biotechnol. Adv.* 24, 500–513. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.04.003>
- Rodriguez, J., Garcia, A., Poznyak, T., Chairez, I., 2017. Phenanthrene degradation in soil by ozonation: Effect of morphological and physicochemical properties. *Chemosphere* 169, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.141>
- Roostapour, A., Kam, S.I., 2012. Modeling foam delivery mechanisms in deep vadose-zone remediation using method of characteristics. *J. Hazard. Mater.* 243, 37–51. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.014>
- Roostapour, A., Lee, G., Zhong, L., Kam, S.I., 2014. Model fit to experimental data for foam-assisted deep vadose zone remediation. *J. Hazard. Mater.* 264, 460–473. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.016>
- Rosario-Ortiz, F.L., Wert, E.C., Snyder, S.A., 2010. Evaluation of UV/H₂O₂treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Res.* 44, 1440–1448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.031>
- Rosen, M.J., Kunjappu, J.T., 2002. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 4th ed. Wiley, H., New Jersey, 600.
- Rossen, W.R., 1990. Theory of Mobilization Pressure Gradient of Flowing Foams in Porous Media. *J. Colloid Interface Sci.* 136, 1–16. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(90\)90074-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90074-X)
- Rossen, W.R., Wang, M.W., 1999. Modeling Foams for Acid Diversion. *SPE J.* 4, 92–100. <https://doi.org/10.2118/56396-PA>
- Rothmel, R.K., Peters, R.W., St. Martin, E., Deflaun, M.F., 1998. Surfactant foam/bioaugmentation technology for in situ treatment of TCE- DNAPLs. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1667–1675. <https://doi.org/10.1021/es970980w>
- Roudier, P., 2005. Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués. *Tech. l'ingénieur.* G2670 v1
- Roy, D., Kommalapati, R.R., Valsaraj, K.T., Constant, W.D., 1995. Soil flushing of residual transmission fluid: Application of Colloidal Gas Aphron suspensions and conventional surfactant solutions. *Water Res.* 29, 589–595. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00171-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00171-3)
- Roy, D., Kongara, S., Valsaraj, K.T., 1995. Application of surfactant solutions and colloidal gas aphron suspensions in flushing naphthalene from a contaminated soil matrix. *J. Hazard. Mater.* 42, 247–263. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(95\)00018-P](https://doi.org/10.1016/0304-3894(95)00018-P)
- Roy, D., Valsaraj, K.T., Constant, W.D., Darji, M., 1994. Removal of hazardous oily waste from a soil matrix using surfactants and colloidal gas aphron suspensions under different flow conditions. *J. Hazard. Mater.* 38, 127–144.

[https://doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00028-X](https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)00028-X)

- Roy, D., Valsaraj, K.T., Tamayo, A., 1992. Comparison of Soil Washing Using Conventional Surfactant Solutions and Colloidal Gas Aphron Suspensions. *Sep. Sci. Technol.* 27, 1555–1568. <https://doi.org/10.1080/01496399208029223>
- Ruas, G., Serejo, M.L., Paulo, P.L., Boncz, M.Á., 2018. Evaluation of domestic wastewater treatment using microalgal-bacterial processes: effect of CO₂ addition on pathogen removal. *J. Appl. Phycology.* 30, 921–929. <https://doi.org/10.1007/s10811-017-1280-6>
- Sakulthaew, C., Comfort, S., Chokejaroenrat, C., Harris, C., Li, X., 2014. A combined chemical and biological approach to transforming and mineralizing PAHs in runoff water. *Chemosphere* 117, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.041>
- Salager, J., Choplin, L., 2008. Mousses: Formation , formulation et propriétés. *Tech. l'ingénieur.* J2200 v1
- Sanchez, J.M., Hazlett, R.D., 1992. Foam Flow Through an Oil-Wet Porous Medium: A Laboratory Study. *SPE Reserv. Eng.* 7, 91–97. <https://doi.org/10.2118/19687-PA>
- Satapanajaru, T., Chokejaroenrat, C., 2017. Remediation and Restoration of Petroleum Hydrocarbon Containing Alcohol-Contaminated Soil by Persulfate Oxidation Activated with Soil Minerals. *Water Air Soil Pollut.* 228. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3527-x>
- Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W., 2012. NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis. *Nat. Methods* 9, 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
- Schott, H., 1967. Solubilization of a water-insoluble dye. II. *J. Phys. Chem.* 71, 3611–3617. <https://doi.org/10.1021/j100870a041>
- Schramm, L.L., 1994. Foam Sensitivity to Crude Oil in Porous Media, in: *Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 165–197. <https://doi.org/10.1021/ba-1994-0242>
- Seo, S.J., Kim, J.H., Shin, J.W., Park, J.Y., 2015. Treatment of artificial and real co-contaminated soil by an enhanced electrokinetic-Fenton process with a soil flushing method. *Water. Air. Soil Pollut.* 226. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2320-y>
- Shen, X., Zhao, L., Ding, Y., Liu, B., Zeng, H., Zhong, L., Li, X., 2011. Foam , a promising vehicle to deliver nanoparticles for vadose zone remediation. *J. Hazard. Mater.* 186, 1773–1780. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.071>
- Shi, L., Chen, J., Wang, Q., Song, X., 2018. Effects of carrier on the transport and DDT removal performance of nano-zerovalent iron in packed sands. *Chemosphere* 209, 489–495. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.123>
- Shih, Y.J., Binh, N.T., Chen, C.W., Chen, C.F., Dong, C. Di, 2016. Treatability assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated marine sediments using permanganate, persulfate and Fenton oxidation processes. *Chemosphere* 150, 294–303. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.112>
- Shukla, P., Upadhyay, S.K., 2008. Kinetics of oxidation of non-ionic surfactants (Triton X-100 and Brij-35) by KMnO₄ in H₂SO₄ medium. *Indian J. Chem.* 47, 1037–1040.
- Siegrist, R.L., Crimi, M., Simpkin, T.J., 2011. *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. Springer-Verlag, New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419->

- Silva, P.T. de S. e, Silva, V.L. da, Neto, B. de B., Simonnot, M.O., 2009. Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.* 161, 967–973. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.042>
- Simjoo, M., Rezaei, T., Andrianov, A., Zitha, P.L.J., 2013. Physicochemical and Engineering Aspects Foam stability in the presence of oil : Effect of surfactant concentration and oil type. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 438, 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.062>
- Simjoo, M., Zitha, P.L.J., 2013. Effects of Oil on Foam Generation and Propagation in Porous Media, in: SPE Enhanced Oil Recovery Conference. Society of Petroleum Engineers, 2-4 July, Kuala Lumpur, Malaysia. <https://doi.org/https://doi.org/10.2118/165271-MS>
- Simonnot, O., Croze, V., 2012. Traitement des sols et nappes par oxydation chimique in situ. *Tech. l'ingénieur.* J3983 v1
- Simonnot, O., Croze, V., 2008. Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués. *Tech. l'ingénieur.* J3981 v1
- Singh, P., Thakur, I.S., 2006. Colour removal of anaerobically treated pulp and paper mill effluent by microorganisms in two steps bioreactor. *Bioresour. Technol.* 97, 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.022>
- Singh, R., Mohanty, K.K., 2017. Foam flow in a layered, heterogeneous porous medium: A visualization study. *Fuel* 197, 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.019>
- Smith, S.A., Shiau, B.J., Harwell, J.H., Scamehorn, J.F., Sabatini, D.A., 1996. Performance and chemical stability of a new class of ethoxylated sulfate surfactants in a subsurface remediation application. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 116, 225–239. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(96\)03547-9](https://doi.org/10.1016/0927-7757(96)03547-9)
- Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination* 202, 156–181. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.052>
- Sra, K.S., Thomson, N.R., Asce, M., Barker, J.F., 2013. Persulfate Treatment of Dissolved Gasoline Compounds. *J. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste* 17, 9–15. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000143](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000143).
- Srirattana, S., Piaowan, K., Lowry, G. V, Phenrat, T., 2017. Electromagnetic induction of foam-based nanoscale zerovalent iron (NZVI) particles to thermally enhance non-aqueous phase liquid (NAPL) volatilization in unsaturated porous media : Proof of concept. *Chemosphere* 183, 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.114>
- Stehr, J., Müller, T., Svensson, K., Kamnerdpetch, C., Schepers, T., 2001. Basic examinations on chemical pre-oxidation by ozone for enhancing bioremediation of phenanthrene contaminated soils. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 57, 803–809. <https://doi.org/10.1007/s00253-001-0840-4>
- Stylianou, M., Lee, J.H., Kostarelos, K., Voskaridou, T., 2018. Laboratory Testing in Support of Surfactant-Alternating-Gas Foam Flood for NAPL Recovery from Shallow Subsurface. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 0, 0. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2282-2>

- Su, Y., Zhao, Y., Li, L., Qin, C., 2015. Enhanced Delivery of Nanoscale Zero-Valent Iron in Porous Media by Sodium Dodecyl Sulfate Solution and Foam. *Environ. Eng. Sci.* 32, 684–693. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0529>
- Su, Y., Zhao, Y.S., Li, L.L., Qin, C.Y., Wu, F., Geng, N.N., Lei, J.S., 2014. Transport characteristics of nanoscale zero-valent iron carried by three different “vehicles” in porous media. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 49, 1639–1652. <https://doi.org/10.1080/10934529.2014.951214>
- Suthersan, S.S., McDonough, J., 1996. *Remediation Engineering: Design Concepts*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Swe, M.M., Yu, L.E., Hung, K.C., Chen, B.H., 2006. Solubilization of selected polycyclic aromatic compounds by nonionic surfactants. *J. Surfactants Deterg.* 9, 237–244. <https://doi.org/10.1007/s11743-006-5003-2>
- Szafranski, R., Lawson, J., Hirasaki, G., Miller, C., Akiya, N., King, S., Jackson, R., Meinardus, H., Londergan, J., 1998. Surfactant/foam process for improved efficiency of aquifer remediation, in: Rehage H., P.G. (Ed.), *Structure, Dynamics and Properties of Disperse Colloidal Systems. Progress in Colloid & Polymer Science.* pp. 162–167. <https://doi.org/10.1007/BFb0118126>
- Tan, C., Gao, N., Chu, W., Li, C., Templeton, M.R., 2012. Degradation of diuron by persulfate activated with ferrous ion. *Sep. Purif. Technol.* 95, 44–48. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.012>
- Telmadarriei, A., Trivedi, J., 2018. Static and Dynamic Performance of Wet Foam and Polymer-Enhanced Foam in the Presence of Heavy Oil. *Colloids and Interfaces* 2, 38. <https://doi.org/10.3390/colloids2030038>
- Terzaghi, K., B. Peck, R., 1964. *Soil Mechanics in Engineering Practice*. John Wiley and Sons, New York.
- Tiehm, A., 1994. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Synthetic Surfactants. *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 258–263.
- Tokiwa, F., 1968. Solubilization behavior of sodium dodecylpolyoxyethylene sulfates in relation to their polyoxyethylene chain lengths. *J. Phys. Chem.* 72, 1214–1217. <https://doi.org/10.1021/j100850a024>
- Touzé, S., Ignatiadis, I., Saada, A., Gaboriau, H., 2005. État de l'art sur la technologie de dépollution des sols et des eaux souterraines par oxydation in situ. BRGM/RP-54096-FR 60.
- Trellu, C., Mousset, E., Pechaud, Y., Huguenot, D., Hullebusch, E.D. Van, Esposito, G., Oturan, M.A., 2016. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing / flushing solutions : A critical review. *J. Hazard. Mater.* 306, 149–174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.008>
- Trellu, C., Oturan, N., Pechaud, Y., Hullebusch, E.D. Van, Esposito, G., Oturan, M.A., 2017. Anodic oxidation of surfactants and organic compounds entrapped in micelles e Selective degradation mechanisms and soil washing solution reuse. *Water Res.* 118, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.013>
- Tsai, T.T., Kao, C.M., Hong, A., 2009a. Treatment of tetrachloroethylene-contaminated

groundwater by surfactant-enhanced persulfate/BOF slag oxidation-A laboratory feasibility study. *J. Hazard. Mater.* 171, 571–576. <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2009.06.036>

Tsai, T.T., Kao, C.M., Yeh, T.Y., Liang, S.H., Chien, H.Y., 2009b. Application of surfactant enhanced permanganate oxidation and biodegradation of trichloroethylene in groundwater. *J. Hazard. Mater.* 161, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2008.03.061>

Tsai, Y., Chou, F., Cheng, S., 2009. Using tracer technique to study the flow behavior of surfactant foam. *J. Hazard. Mater.* 166, 1232–1237. <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2008.12.038>

Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbaek, H., Siegrist, R.L., Bjerg, P.L., 2010. In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40, 55–91. <https://doi.org/10.1080/10643380802039303>

Tsitonaki, A., Smets, B.F., Bjerg, P.L., 2008. Effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms. *Water Res.* 42, 1013–1022. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.09.018>

U. S. Environmental Protection Agency, 1993. Hydraulic Fracturing Technology:Technology Evaluation Report.

US EPA, 2006. In Situ Treatment Technologies for Contaminated Soil.

US EPA, 2004. How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites - A guide for corrective action plan reviewers.

US EPA, 2001. Remediation Technology Cost Compendium – Year 2000.

US EPA, 1993. Hydraulic fracturing technology: Technology evaluation report and application analysis report.

USEPA, 1990. Approaches for Remediation of Uncontrolled Wood Preserving Sites. Washington, D.C., EPA/625/7-90/011.

Usman, M., Chaudhary, A., Biache, C., Faure, P., Hanna, K., 2015. Effect of thermal pre-treatment on the availability of PAHs for successive chemical oxidation in contaminated soils. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23(2). 1371–80. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5369-7>

Usman, M., Hanna, K., Haderlein, S., 2016. Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: A critical review of major limitations and counter-strategies. *Sci. Total Environ.* 569–570, 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.135>

Valsaraj, K.T., Thibodeaux, L.J., 1989. Relationships between micelle-water and octanol-water partition constants for hydrophobic organics of environmental interest. *Water Res.* 23, 183–189. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(89\)90042-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(89)90042-0)

Venny, Gan, S., Ng, H.K., 2012. Modified Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils and the potential of bioremediation as post-treatment. *Sci. Total Environ.* 419, 240–249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.053>

Vidonish, J.E., Zygourakis, K., Masiello, C.A., Sabadell, G., Alvarez, P.J.J., 2016. Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils : A Review of Technology Innovation for

Sustainable Remediation. Engineering 2, 426–437.
<https://doi.org/10.1016/J.ENG.2016.04.005>

Vikingstad, A.K., Skauge, A., Høiland, H., Aarra, M., 2005. Foam – oil interactions analyzed by static foam tests. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 260, 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.034>

Volkering, F., Breure, A.M., Rulkens, W.H., 1998. Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation. *Biodegradation* 8, 401–417. <https://doi.org/10.1023/A:1008291130109>

Waldemer, R.H., Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., Nurmi, J.T., 2007. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products. *Environ. Sci. Technol.* 41, 1010–1015. <https://doi.org/10.1021/es062237m>

Wang, C., Sun, H., Liu, H., Wang, B., 2014. Biodegradation of pyrene by *Phanerochaete chrysosporium* and enzyme activities in soils: Effect of SOM, sterilization and aging. *J. Environ. Sci.* 26, 1135–1144. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60507-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60507-0)

Wang, D., Butler, R., Zhang, J., Seright, R., 2012. Wettability Survey in Bakken Shale With Surfactant-Formulation Imbibition. *SPE Reserv. Eval. Eng.* 15, 695–705. <https://doi.org/10.2118/153853-PA>

Wang, H., Chen, J., 2014. Experimental investigation on influence of foam mobility on polychlorinated biphenyl removal in foam flushing. *Environ. Technol.* 35, 993–1002. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.858185>

Wang, H., Chen, J., 2013. A study on the permeability and flow behavior of surfactant foam in unconsolidated media. *Environ. Earth Sci.* 68, 567–576. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1760-6>

Wang, H., Chen, J., 2012. Enhanced flushing of polychlorinated biphenyls contaminated sands using surfactant foam: Effect of partition coefficient and sweep efficiency. *J. Environ. Sci. (China)* 24, 1270–1277. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60881-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60881-4)

Wang, L., Peng, L., Xie, L., Deng, P., Deng, D., 2017. Compatibility of Surfactants and Thermally Activated Persulfate for Enhanced Subsurface Remediation. *J. Environ. Sci. Technol.* 51 (12). 7055–7064. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05477>

Wang, S., Mulligan, C.N., 2004. An evaluation of surfactant foam technology in remediation of contaminated soil. *Chemosphere* 57, 1079–1089. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.019>

Wang, W., Liu, G., Shen, J., Chang, H., Li, R., Du, J., Yang, Z., Xu, Q., 2015. Reducing polycyclic aromatic hydrocarbons content in coal tar pitch by potassium permanganate oxidation and solvent extraction. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1513–1521. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.05.024>

Wang, W.H., Hoag, G.E., Collins, J.B., Naidu, R., 2013. Evaluation of surfactant-enhanced in situ chemical oxidation (S-ISCO) in contaminated soil. *Water. Air. Soil Pollut.* 224, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1713-z>

Wang, X., Chen, J., 2017. The influence of small-scale interlayer heterogeneity on DDT removal efficiency for flushing technology. *J. Contam. Hydrol.* 201, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2017.02.006>

- Wang, X., Chen, J., Lv, C., Wei, M., 2015. Experimental investigation and evaluation on influence of foam flow resistance in porous media. *Environ. Earth Sci.* 74, 5729–5738. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4590-5>
- Wang, Y., Xu, H., Yu, W., Bai, B., Song, X., Zhang, J., 2011. Surfactant induced reservoir wettability alteration: Recent theoretical and experimental advances in enhanced oil recovery. *Pet. Sci.* 8, 463–476. <https://doi.org/10.1007/s12182-011-0164-7>
- Watts, R.J., 2011. Enhanced Reactant-Contaminant Contact through the Use of Persulfate In Situ Chemical Oxidation (ISCO). Washington, DC.
- Watts, R.J., Teel, A.L., 2006. Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manag.* 10, 2–9. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-025X\(2006\)10:1\(2\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(2006)10:1(2))
- Wilcke, W., 2007. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. *Geoderma* 141, 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.07.007>
- Wimberley, J.W., 1968. The turbidimetric determination of sulfate without the use of additives. *Anal. Chim. Acta* 42, 327–329. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)80314-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)80314-7)
- Wu, H., Sun, L., Wang, H., Wang, X., 2016. Persulfate oxidation for the remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soils. *Polish J. Environ. Stud.* 25, 851–857. <https://doi.org/10.15244/pjoes/60857>
- Wu, Y., Fang, S., Dai, C., Sun, Y., Fang, J., Liu, Y., He, L., 2017. Investigation on bubble snap-off in 3-D pore-throat micro-structures. *J. Ind. Eng. Chem.* 54, 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.05.019>
- Wu, Y., Hubbard, S., Wellman, D., 2012. Geophysical Monitoring of Foam Used to Deliver Remediation Treatments within the Vadose Zone. *Vadose Zo. J.* 11, 0. <https://doi.org/10.2136/vzj2011.0160>
- Xiao, N., Liu, R., Jin, C., Dai, Y., 2015. Efficiency of five ornamental plant species in the phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil. *Ecol. Eng.* 75, 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.12.008>
- Xu, Q., Rossen, W.R., 2003. Laboratory Study of Gas Trapping in Foam-Acid Diversion, in: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, Denver, Colorado, pp. 1–11. <https://doi.org/10.2118/84133-MS>
- Yan, G., Viraraghavan, T., 2003. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Res.* 37, 4486–4496. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00409-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00409-3)
- Yang, S., Li, J., Song, Y., 2017. Application of surfactant Tween 80 to enhance Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil pre-treated with Fenton reagents. *Geol. Ecol. Landscapes* 9508, 1–8. <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361152>
- Yap, C.L., Gan, S., Ng, H.K., 2011. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere* 83, 1414–1430. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.026>
- Youngblood, W.W., Blumer, M., 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochim.*

- Cosmochim. Acta 39, 1303–1314. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90137-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90137-4)
- Zeng, Y., Hong, P.K.A., Wavrek, D.A., 2000. Integrated chemical-biological treatment of benzo[a]pyrene. Environ. Sci. Technol. 34, 854–862. <https://doi.org/10.1021/es990817w>
- Zerhboub, M., Benčnaceur, K., Touboul, E., Thomas, R., 1994. Matrix Acidizing : A Novel Approach to Foam Diversion. SPE Prod. Facil. 9, 121–126. <https://doi.org/10.2118/22854-PA>
- Zhang, M., Chen, B., Shen, S., Chen, S., 1997. Compositional studies of high-temperature coal tar by GC/FTIR analysis of middle oil fractions. Fuel 76, 415–423. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)85518-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)85518-4)
- Zhang, Z.F., Freedman, V.L., Zhong, L., 2009. Foam Transport in Porous Media – A Review. Richland, Washington, United States.
- Zhang, Z.F., Zhong, L., White, M.D., Szecsody, J.E., 2012. Experimental Investigation of the Effective Foam Viscosity in Unsaturated Porous Media. VZJ. 11, 0. <https://doi.org/10.2136/vzj2011.0190>
- Zhao, D., Liao, X., Yan, X., Huling, S.G., Chai, T., Tao, H., 2013. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. J. Hazard. Mater. 254–255, 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.056>
- Zhao, Y.S., Su, Y., Lian, J.R., Wang, H.F., Li, L.L., Qin, C.Y., 2016. Insights on Flow Behavior of Foam in Unsaturated Porous Media during Soil Flushing. Water Environ. Res. 88, 2132–2141. <https://doi.org/10.2175/106143016X14733681695483>
- Zheng, F., Gao, B., Sun, Y., Shi, X., Xu, H., Wu, J., Gao, Y., 2016. Removal of tetrachloroethylene from homogeneous and heterogeneous porous media: Combined effects of surfactant solubilization and oxidant degradation. Chem. Eng. J. 283, 595–603. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.004>
- Zheng, J., Powers, S.E., 2003. Identifying the effect of polar constituents in coal-derived NAPLs on interfacial tension. Environ. Sci. Technol. 37, 3090–3094. <https://doi.org/10.1021/es026118s>
- Zhong, L., Qafoku, N.P., Szecsody, J.E., Dresel, P.E., Zhang, Z.F., 2009. Foam Delivery of Calcium Polysulfide to Vadose Zone for Chromium-VI Immobilization: A Laboratory Evaluation. VZJ. 8, 976–985. <https://doi.org/10.2136/vzj2008.0124>
- Zhong, L., Szecsody, J., Oostrom, M., Truex, M., Shen, X., Li, X., 2011. Enhanced remedial amendment delivery to subsurface using shear thinning fluid and aqueous foam. J. Hazard. Mater. 191, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.074>
- Zhong, L., Szecsody, J.E., Zhang, F., Mattigod, S. V., 2010. Foam Delivery of Amendments for Vadose Zone Remediation: Propagation Performance in Unsaturated Sediments. VZJ. 9, 757. <https://doi.org/10.2136/vzj2010.0007>
- Zhou, L., Das, S., Ellis, B.R., 2016. Effect of Surfactant Adsorption on the Wettability Alteration of Gas-Bearing Shales. Environ. Eng. Sci. 33, 766–778. <https://doi.org/10.1089/ees.2016.0003>
- Zhu, L., Feng, S., 2003. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants. Chemosphere 53, 459–467. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00541-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00541-1)

Zhu, N., Gu, L., Yuan, H., Lou, Z., Wang, L., Zhang, X., 2012. Degradation pathway of the naphthalene azo dye intermediate 1-diazo-2- naphthol-4-sulfonic acid using Fenton's reagent. Water Res. 46, 3859–3867. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.04.038>

Liste des abréviations

ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
ANR	Agence nationale de la recherche
BaA	benzo(a)anthracène
BbF	benzo(b)fluoranthène
BOD₅	demande biologique en oxygène à 5 jours (ppm)
BTEX	benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes
CAPB	cocamidopropyl betaine
CMC	concentration micellaire critique (mol.L ⁻¹)
COHV	composés organohalogénés volatils
COV	composé organique volatile
CTAB	bromure de cétyltriméthylammonium
DCO	demande chimique en oxygène (ppm)
DDT	dichlorodiphényle trichloroéthane
DHSS	dihexyle sulfosuccinate
DNAPL	phase liquide non aqueuse dense
DSO	demande stœchiométrique en oxydant (mol)
EDTA	acide éthylène diamine tétraacétique
EOR	récupération améliorée du pétrole
FLN	fluorène
FLT	fluoranthène
FQ	facteur de qualité de la mousse (%)
GB	billes de verre
HAP	hydrocarbure aromatique polycyclique
HPM	matériau de forte perméabilité
IFT	tension interfaciale (mN.m ⁻¹)
ISCO	oxydation chimique <i>in situ</i>
ISCR	réduction chimique <i>in situ</i>
ISER	remédiation environnementale <i>in situ</i>
LB	lauryle bétaïne
LPM	matériau de faible perméabilité

MOE	matière organique extractible
MOUSTIC	MOUSses pour les Traitements In situ de zones insaturées Contaminées par des hydrocarbures
MRF	facteur de réduction de mobilité
MSR	rapport de solubilisation molaire
MTBE	méthyle tert-butyle éther
NAP	naphtalène
NAPL	phase liquide non-aqueuse
NEO	Néodol 25-7
NOM	matière organique naturelle
NTA	acide nitrilotriacétique
nZVI	fer zérovalent nanoparticulaire
OMS	organisation mondiale de la santé
PCB	polychlorobiphényles
PCP	pentachlorophénol
PHE	phénanthrène
POP	polluant organique persistant
PS	persulfate
PV	volume poreux
PYR	pyrène
RMS	rapport molaire stœchiométrique (mol.mol ⁻¹)
ROI	rayon d'influence (m)
RS	radical sulfate
SAG	injection cyclique de solution de surfactant et de gaz
SDS	dodécyle sulfate de sodium
S-ISCO	oxydation chimique in situ améliorée par ajout de surfactant
SSP	sites et sols pollués
TCE	trichloréthylène
T-ISCO	oxydation chimique in situ améliorée par augmentation de température
TPH	hydrocarbures pétroliers totaux
US EPA	Agence Américaine de Protection Environnementale
VCI	valeurs de constat d'impact

Liste des symboles

γ	Tension interfaciale (mN.m^{-1})
μ	Viscosité dynamique (Pa.s^{-1})
∇P	Gradient de pression (Pa m^{-1})
Φ	Porosité
ρ	Masse volumique (kg.m^{-3})
τ	Tortuosité du milieu poreux
θ	Angle de contact (degrés)
Π	Pression de disjonction (Pa)
$X_{i,m}$	Fraction molaire du contaminant i dans les micelles
$X_{i,w}$	Fraction molaire du contaminant i dans l'eau
A	Section (m^2)
B	Coefficient de pontage ($\text{N}^2.\text{m}^{-4}$)
C_i	Concentration du composé i (mol.l^{-1})
$C_{i,m}$	Concentration du contaminant i dans les micelles (mol.l^{-1})
C_s	Concentration de surfactant (mol.l^{-1} ou %)
\bar{C}_w	Concentration molaire de l'eau (mol.l^{-1})
d_{vh}	Rapport des distances verticales et horizontales des fluides à partir du point d'injection
d_p	Diamètre des particules (m)
E	Coefficient d'entrée ($\text{N}^2.\text{m}^{-2}$)
E_a	Énergie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
g	Accélération de la pesanteur (m.s^{-2})
h	Épaisseur des films (m)
i.d.	Diamètre interne (m)
I_f	Facteur d'isotropie
K	Conductivité hydraulique du matériau (m.s^{-1})
k	Perméabilité intrinsèque du milieu (m^2 ou D)
$K_{m,i}$	Coefficient de partage du contaminant i entre la phase micellaire et la solution
k_{obs}	Constante apparente de vitesse de réaction (s^{-1})
K_{ow}	Coefficient de partage entre l'octanol et l'eau

L	Longueur (m)
m	Masse (g)
M_i	Masse molaire du composé i (g.mol ⁻¹)
N_{ca}	Nombre capillaire
P_c	Pression capillaire (Pa)
P[*]_c	Pression capillaire critique (Pa)
P_{c,e}	Pression capillaire d'entrée (Pa)
Q	Débit (m ³ .s ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) ou rayon de courbure (m)
r_{gorge}	Rayon de gorge du pore (m)
S	Coefficient d'étalement (N ² .m ⁻²)
S_i	Saturation de d'une phase mobile i
T	Température (K ou °C)
t	Temps (h)
u	Vitesse (m.s ⁻¹)
bar{V}_w	Volume molaire de l'eau (l.mol ⁻¹)

Annexes

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

16 US EPA HAP	M (g.mol⁻¹)	Formule brute	masse volumique (kg.l⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Solubilité (mg l⁻¹)	log K_{ow}
Naphtalène	128,2	C ₁₀ H ₈	1,15	217,9	32	3,34
Acénaphtylène	150,2	C ₁₂ H ₈	1,19	279	3,93	4,07
Acénaphtène	154,2	C ₁₂ H ₁₀	1,02	278	3,42	3,98
Fluorène	166,2	C ₁₃ H ₁₀	1,20	295	1,9	4,22
Anthracène	178,2	C ₁₄ H ₁₀	1,28	340	1,3	4,68
Phénanthrène	178,2	C ₁₄ H ₁₀	1,18	340	1	4,57
Fluoranthène	202,3	C ₁₆ H ₁₀	1,25	250	0,27	5,20
Pyrène	202,3	C ₁₆ H ₁₀	1,27	360	0,16	4,98
Benzo (a) anthracène	228,3	C ₁₈ H ₁₂	1,23	437	0,014	5,91
Benzo (b) fluoranthène	252,3	C ₂₀ H ₁₂	1,35	467	0,0012	6,12
Benzo (k) fluoranthène	252,3	C ₂₀ H ₁₂	1,35	480	0,00055	6,11
Chrysène	228,2	C ₁₈ H ₁₂	1,27	488	0,006	5,81
Benzo(a) pyrène	253,2	C ₂₀ H ₁₂	1,35	495	0,003	6,13
Benzo (g,h,i) perylène	276,3	C ₂₂ H ₁₂	1,33	>500	0,00026	6,22
Indeno(1,2,3-cd) pyrène	276,3	C ₂₂ H ₁₂	1,28	536	0,062	6,58
Dibenz(a,h) anthracène	278,3	C ₂₂ H ₁₄	1,28	524	0,0005	6,70

Annexe 2: Supplementary materials Chapter III

Table SM1: Measured characteristics of the liquid coal tar used in this study.

Parameters	
pH	6.0
Water content (%)	0.035
Total Petroleum Hydrocarbon index (mg.kg⁻¹)	
(C ₅ -C ₉)	567000
(C ₁₀ -C ₄₀)	433000
PAHs (mg.kg⁻¹)	
Naphtalene	84250 ± 3278
Phenanthrene	54513 ± 1067
Anthracene	16827 ± 3108
Fluorantene	16675 ± 2977
Pyrene	12452 ± 2103
Benzo(a)anthracene	8453 ± 1642
Chrysene	9472 ± 3497
Benzo(b)fluoranthene	3320 ± 842
Benzo(k)fluoranthene	5738 ± 931
Benzo(e)fluoranthene	3179 ± 630
Benzo(a)pyrene	4262 ± 1119
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	864 ± 145
Sum of the 12 PAH	221000 ± 21552

Table SM2: Molar solubilization ratio (MSR) of various 2-5 rings PAH in a LB surfactant system at 20°C.

PAH	MSR
NAP	0.1203
PHE	0.0797
FLN	0.0232
FLT	0.0182
PYR	0.0109
BaA	0.0016
BbF	0.0010

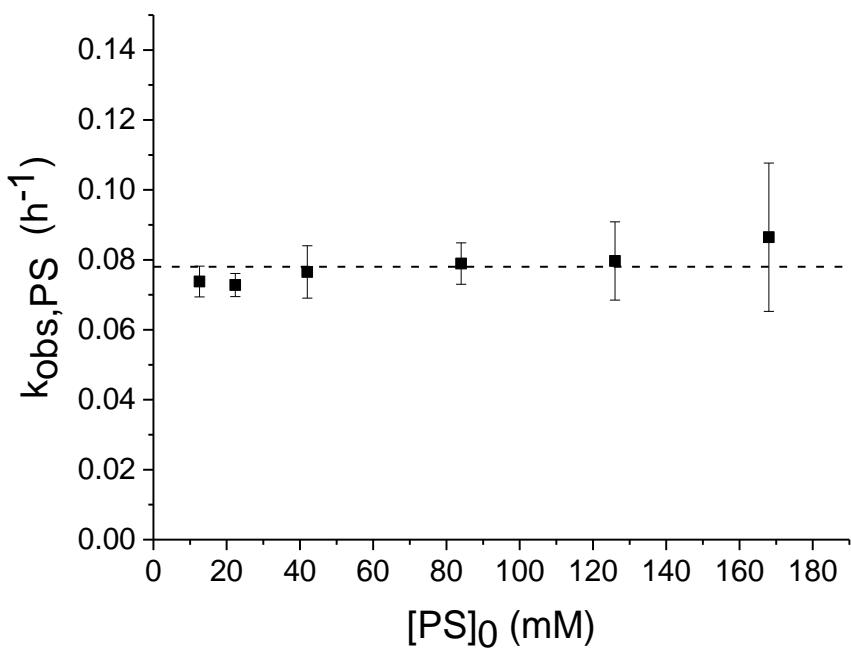


Fig. SM1. Variation of $k_{\text{obs},\text{PS}}$ with initial PS concentration. T: 60°C, $[\text{LB}]_0=1.12\%\text{w}$, $[\text{PHE}]_0=1.12\text{ mM}$.

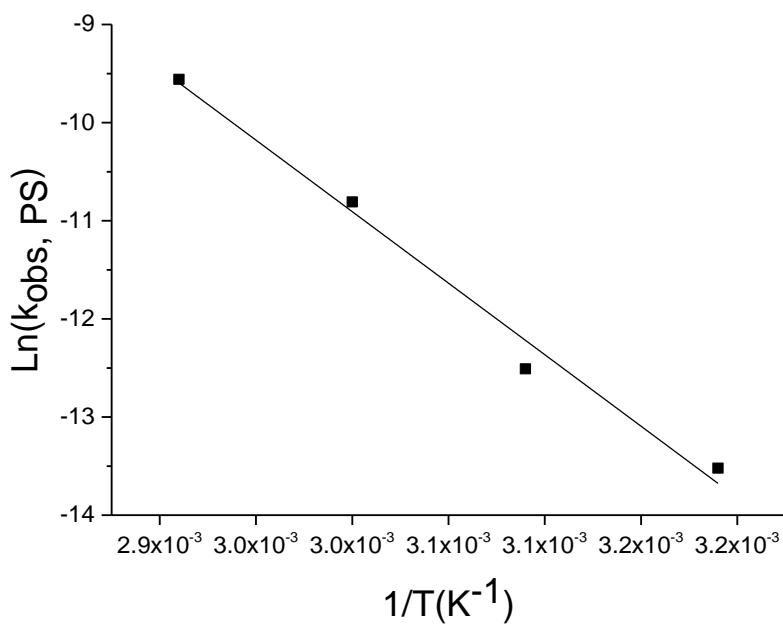


Fig. SM2. Arrhenius plot for the thermal decomposition of PS in presence of LB 1.12%w.

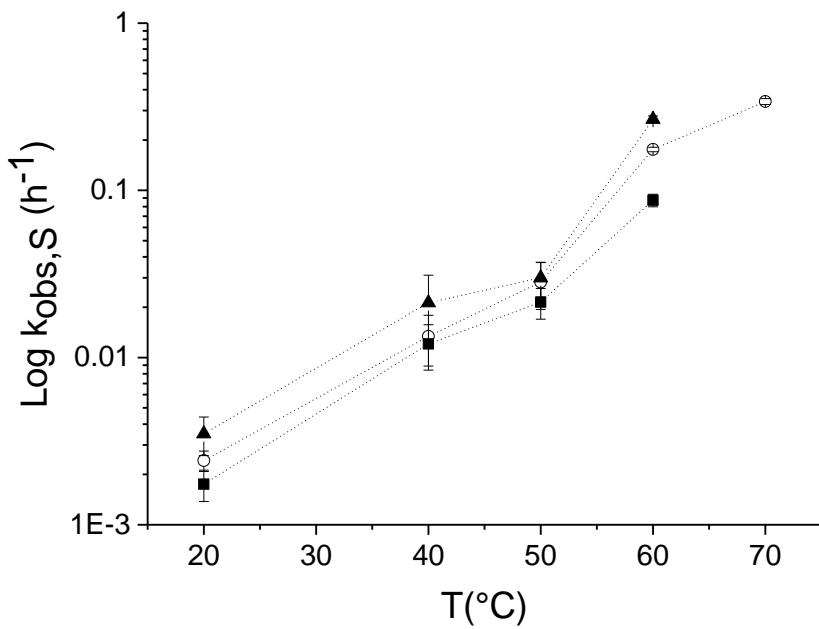


Fig. SM3. Evolution of $\log k_{\text{obs},S}$ of different surfactants during the oxidation of PHE at different temperatures. \circ : LB, \blacktriangle : SDS, \blacksquare : NEO. Experimental conditions: $[\text{LB}] = 1.12\%$ w, $[\text{PS}]_0 = 22 \text{ mM}$, $[\text{PHE}]_0 = 1.12 \text{ mM}$.

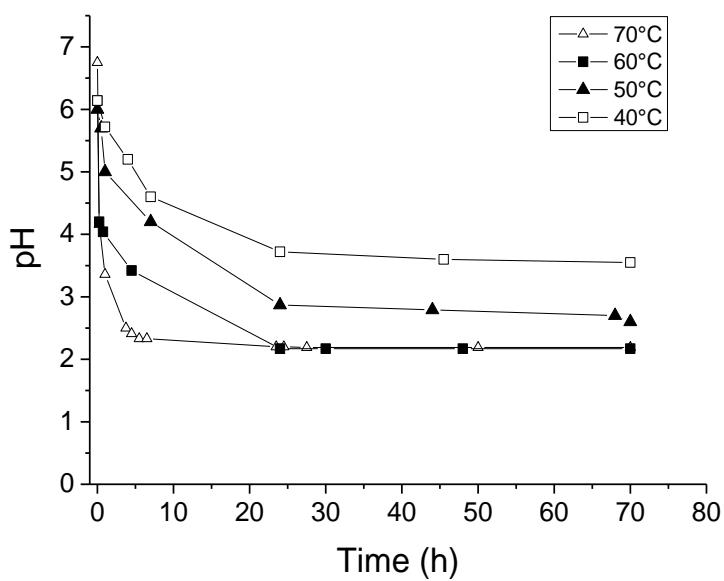


Fig. SM4. Evolution of pH during the oxidation of phenanthrene at different temperatures with LB. $[LB]=1.12\%\text{w}$, $[\text{PS}]_0=22\text{ mM}$, $[\text{PHE}]_0=1.12\text{ mM}$.

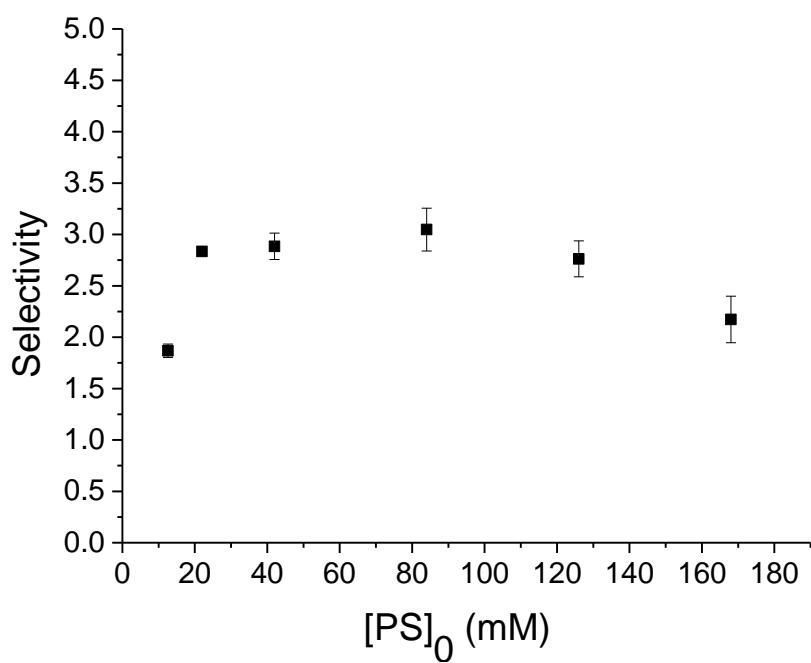


Fig. SM5. Evolution of PHE oxidation selectivity with initial PS concentration. T:60°C, $[LB]=1.12\%\text{w}$, $[\text{PHE}]_0=1.12\text{ mM}$.

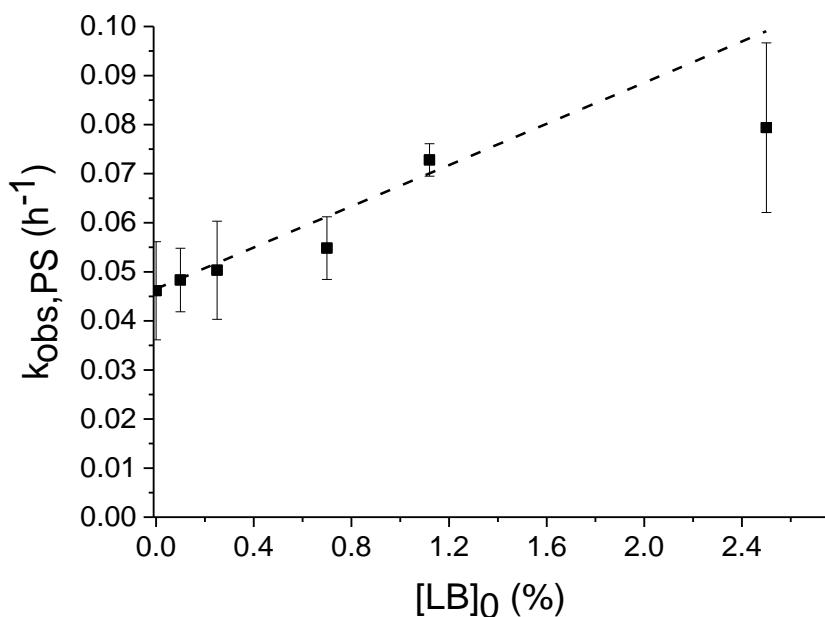


Fig. SM6. Evolution of $k_{\text{obs,PS}}$ with initial LB concentration. Experimental conditions : T :60°C, [LB]=1.12%w, $[\text{PS}]_0=22 \text{ mM}$, $[\text{PHE}]_0=1.12 \text{ mM}$.

Annexe 3: Supplementary materials Chapter IV

Section S1: Theoretical development for uniform oxidant injection conditions

As stated in the article body, for uniform delivery of oxidant solution after foam injection, its injection velocity should be kept below a critical value to avoid bubbles displacement and solution fingering.

Theory

Van Genuchten - Mualem model could be used to estimate relative water permeability k_{rw} knowing S_w and coefficient m for the soil. However, in the present case, m coefficients were unknown for the beads beds we used. Hence, we decided to approximate the effective water permeability k_{ew} using the Kozeny relationship. The original relationship (Eq. S1, Gueven et al., 2017) relating intrinsic permeability to porosity and grains diameter was modified to calculate effective water permeability by considering Jamin effect. It was achieved by multiplying actual porosity by water saturation (Eq. S2), so that the part of porosity occupied by gas bubbles is not available for the wetting phase flow.

$$k = \frac{\phi^3 * d_p^2}{180 * (1-\phi)^2} \quad (\text{Eq. S1})$$

$$k_{ew} \approx \frac{(\phi * S_w)^3 * d_p^2}{180 * (1-(\phi * S_w))^2} \quad (\text{Eq. S2})$$

Numerical application

Equations 2 and 3 were used for numerical application. The following parameters were used:

- Beads bed porosity: 0.4 (estimated)
- Pore body radius: $r_{body} = \frac{d_p}{2} * (\sqrt{2} - 1)$ (expected for compact packing of beads)
- Pore throat radius: $r_{throat} = r_{body} * 0.3$ (arbitrary)
- Final water saturation: $S_w = 0.2$ (estimated)
- Interfacial tension between air and aqueous phase: $\gamma = 30 \text{ mN.m}^{-1}$ (estimated)
- Contact angle: $\theta = 0^\circ$ (estimated)
- Aqueous phase viscosity: $\mu_w = 1.10^{-3} \text{ Pa.s}$ (estimated)

Critical pressure gradients and critical velocities were calculated for bead beds made from beads of different diameters. For deeper interpretation, instead of plotting the results against beads diameter, they were plotted against permeability (calculated from beads diameters using Eq. S1).

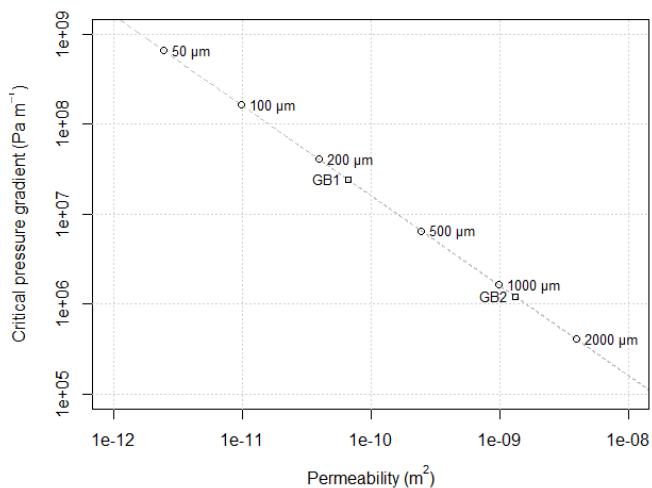


Figure S1. Theoretical evolution of critical pressure gradient with permeability for the defined set of parameters. Dashed line is curve for Eq. 2. Several beads diameters are represented as points. GB1 and GB2 are glass beads used in the experiments (d_{50} considered).

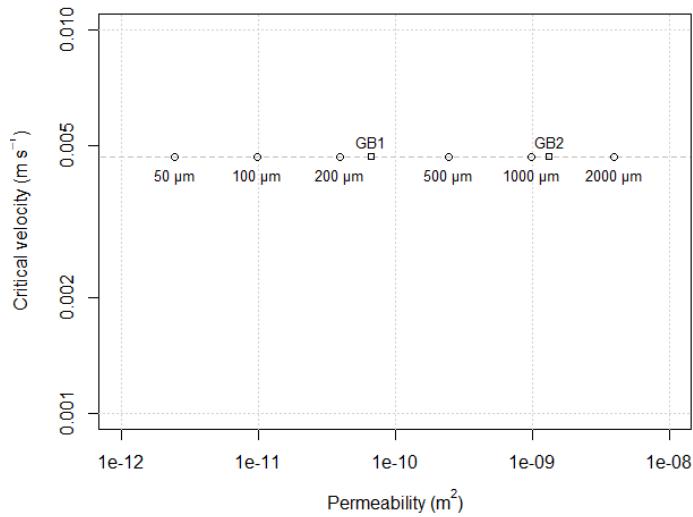


Figure S2. Theoretical evolution of critical injection velocity with permeability for the defined set of parameters. Dashed line is curve for Eq. 3. Several beads diameters are represented as points. GB1 and GB2 are glass beads used in the experiments (d_{50} considered).

If pore diameter is the only degree of freedom for the curves, no effect of permeability is observed on critical velocity. It is in agreement with the observations reported in the paper body. The little difference in critical velocity observed experimentally for GB1 and GB2 might be explained by different modes of foam injection, leading to different final water saturations.

Annexe 4: Supplementary materials Chapter V

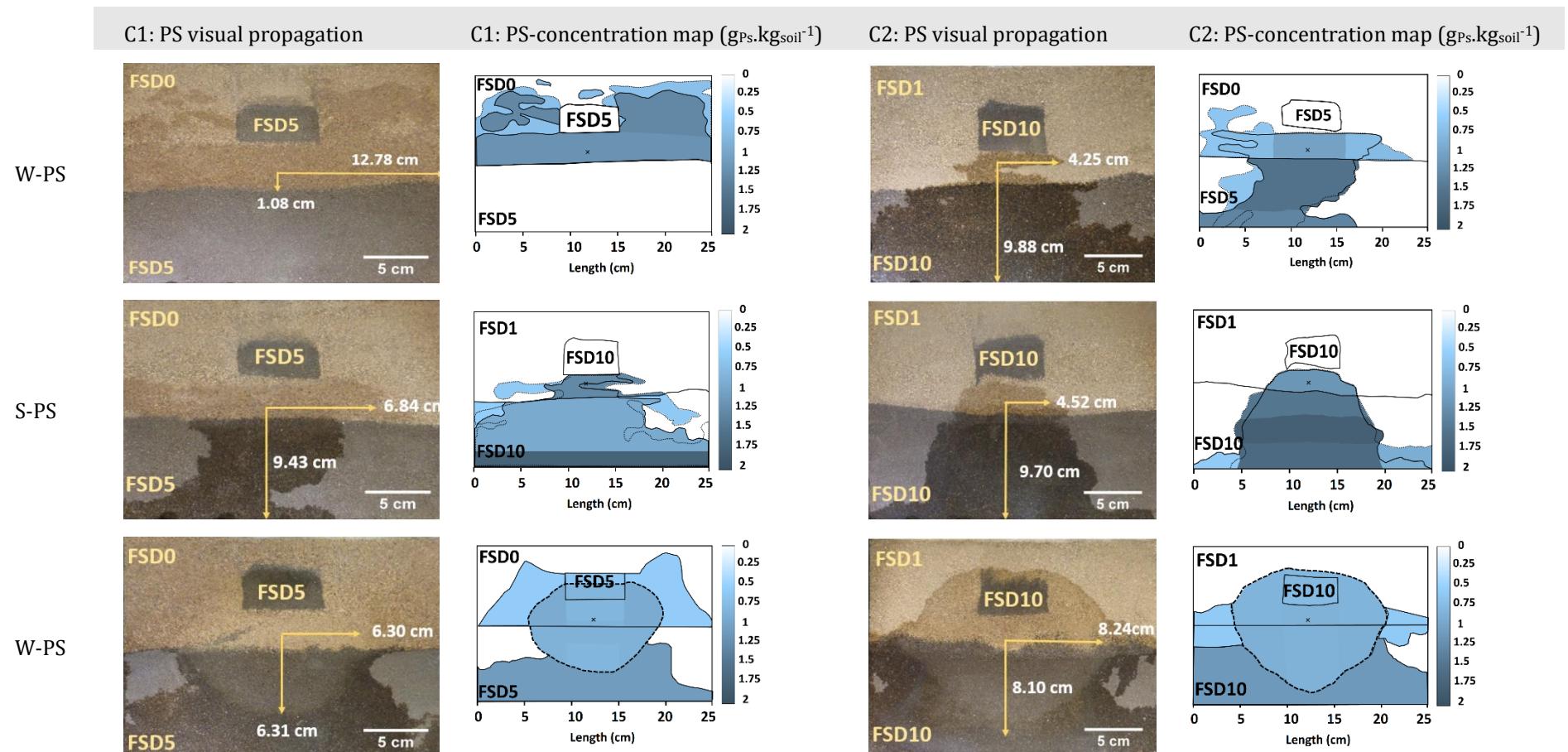


Figure SM.1. Summary of visual observations in contamination contrasted sandboxes (left side; front face of the sandbox) compared to PS-concentration maps (right side). Yellow arrows on the left side photos indicate the visually observed vertical and horizontal propagation of fluids.

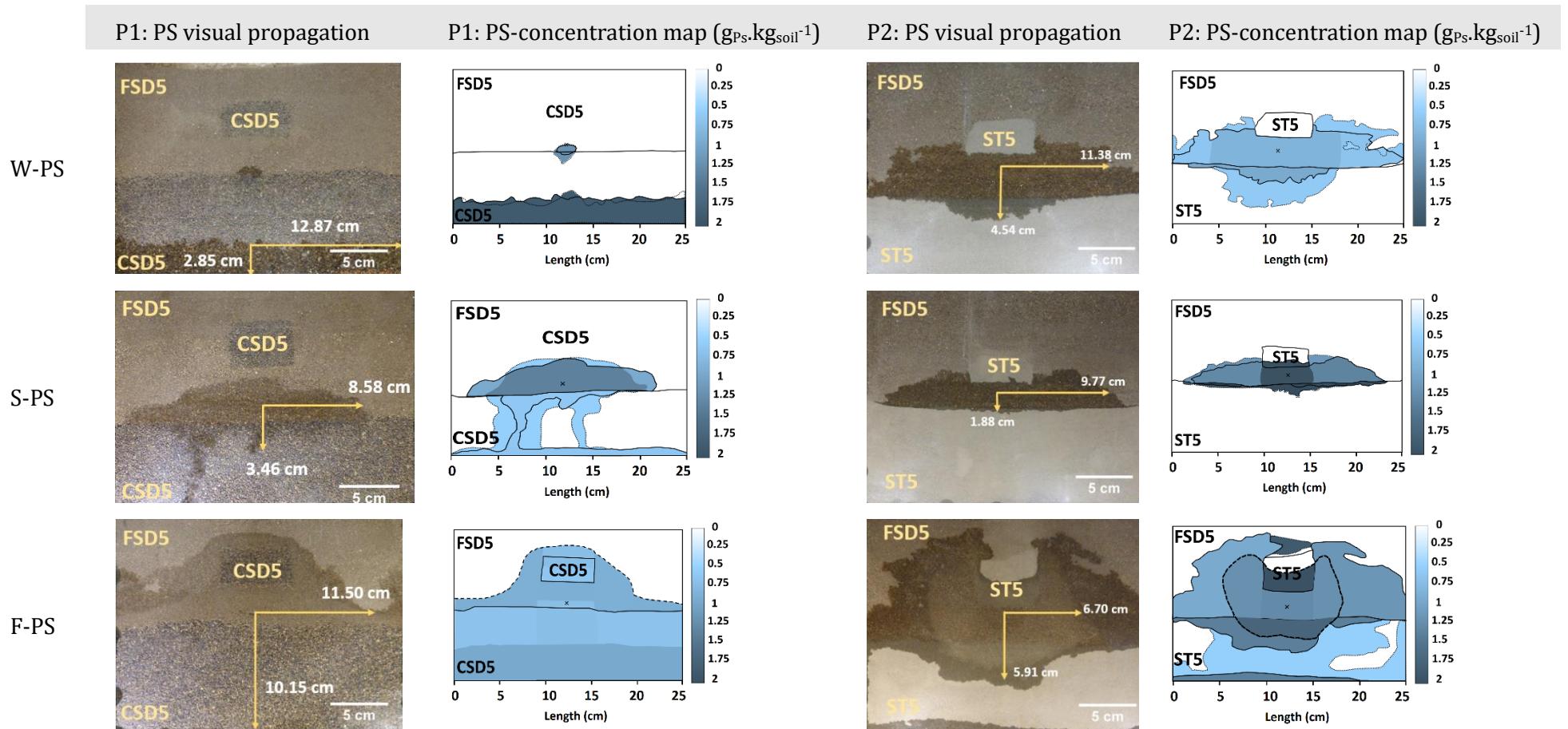


Figure SM.2. Summary of visual observations in permeability-contrasted sandboxes (left side; front side of the sandbox) compared to PS-concentration maps (right side). Yellow arrows on the left side photos indicate the visually observed vertical and horizontal propagation of fluids

Annexe 5: Supplementary materials Chapter VI

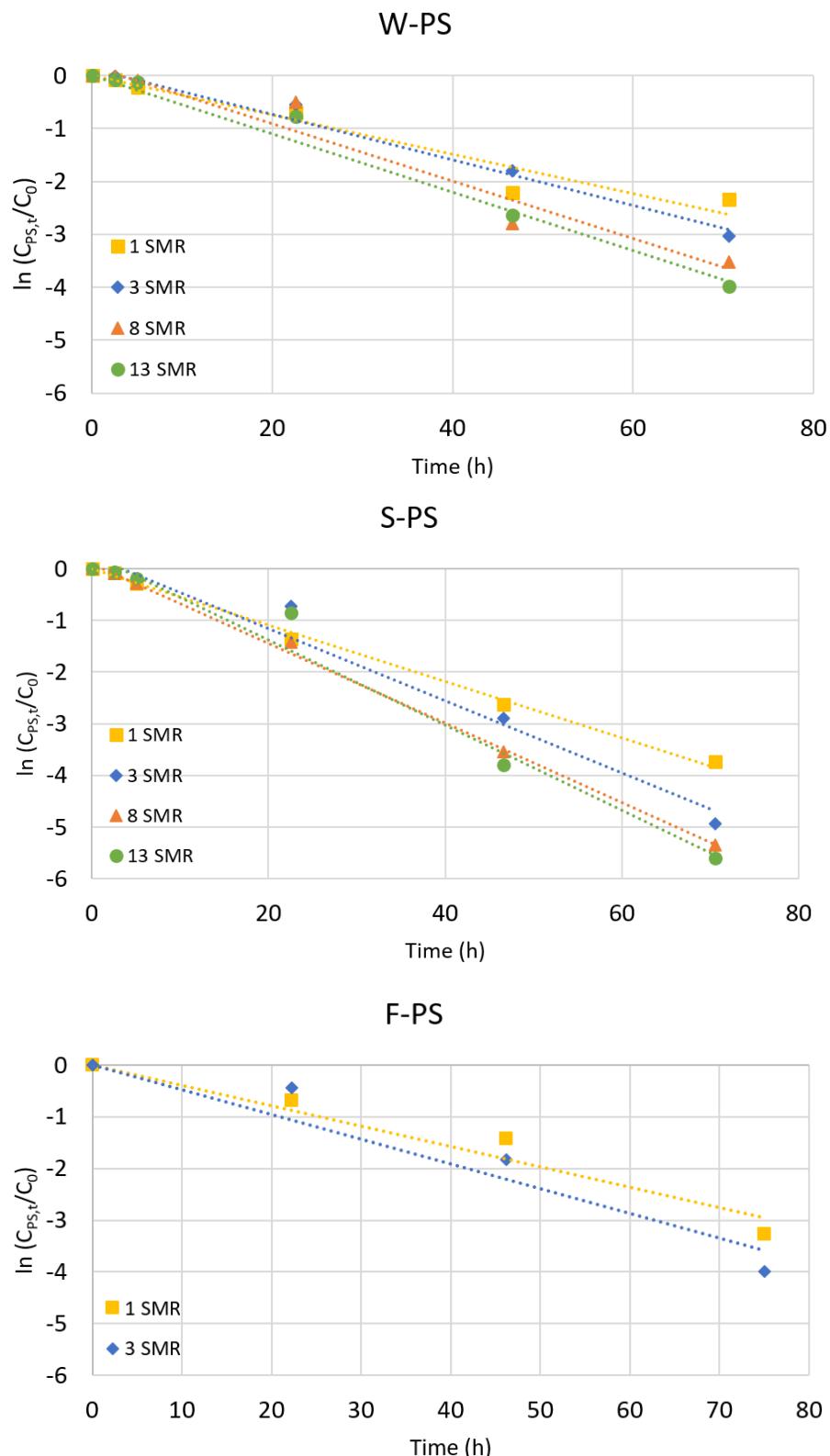


Figure. SM1. Degradation of PS at different initial dosage for: PS delivery with water (W-PS) with surfactant solution (S-PS) and after foam injection (F-PS). Experimental conditions: $C_{s,0} = 10 \text{ g.L}^{-1}$, T: 60°C .

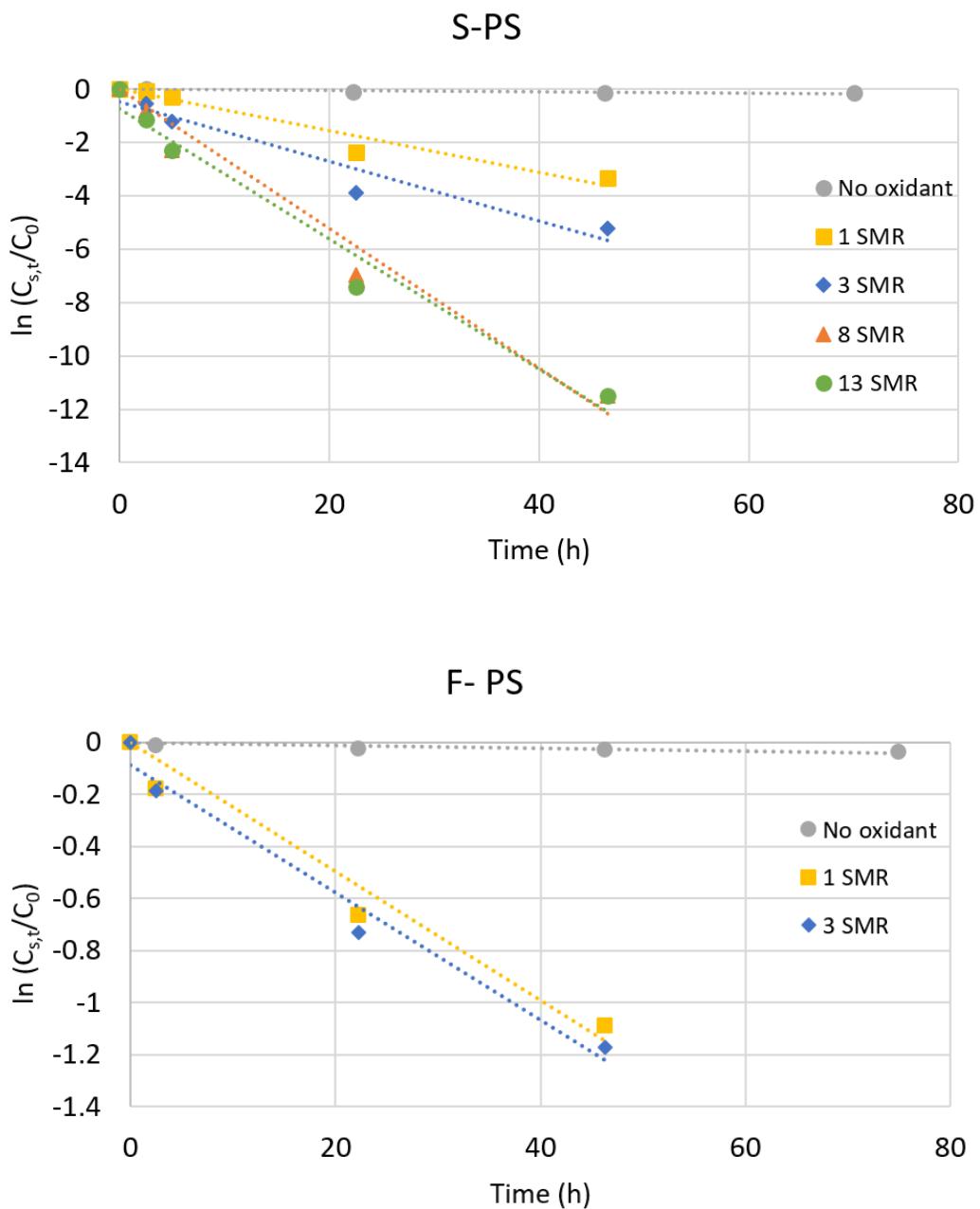


Figure.SM2. Degradation of surfactant at different initial dosage of PS for: PS delivery with surfactant solution (S-PS) and PS delivery with foam (F-PS). Experimental conditions: $C_{s,0} = 10 \text{ g.L}^{-1}$, T: 60°C .

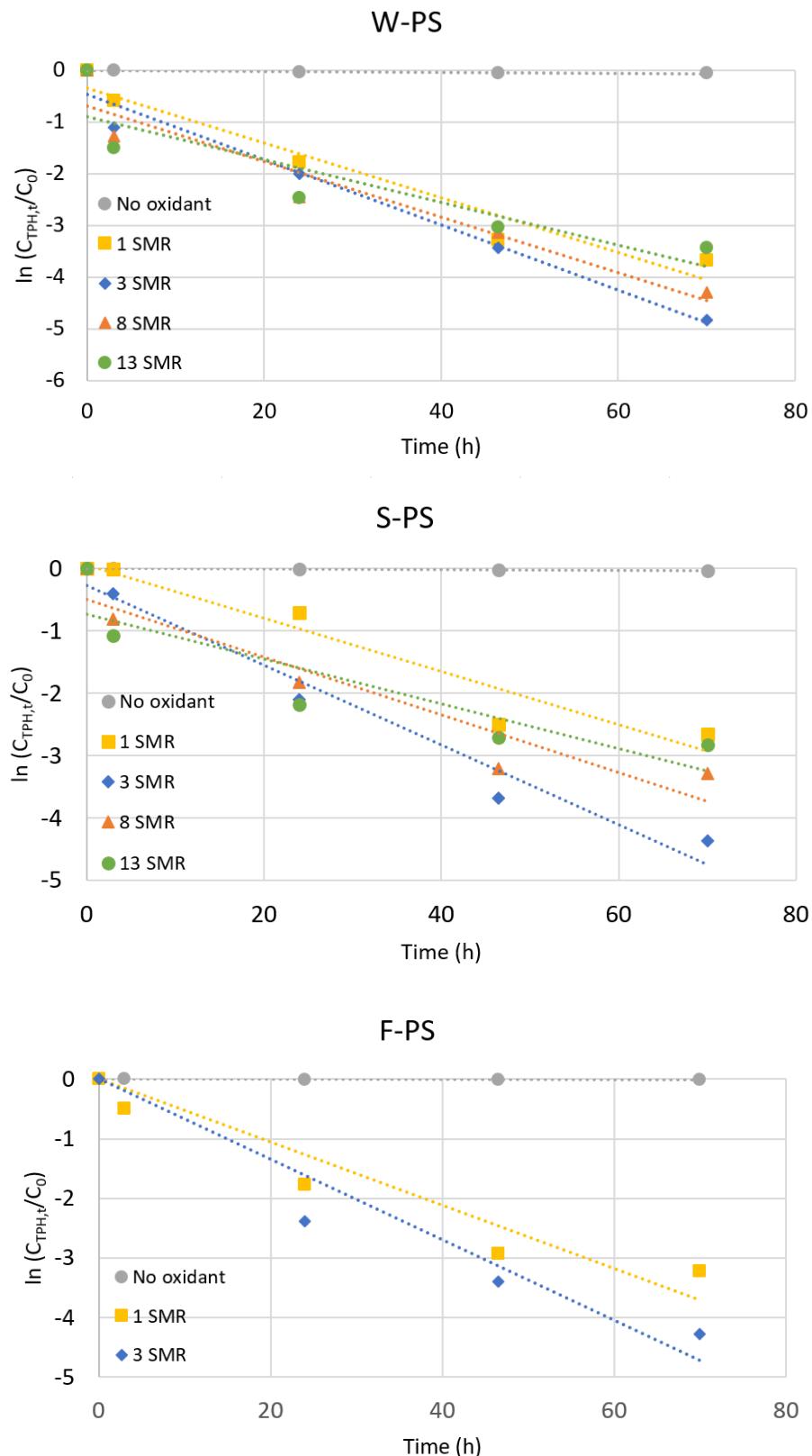


Figure.SM3. Kinetics of hydrocarbons removal at different initial dosage of persulfate delivered with water (W-PS) with surfactant solution (S-PS) and after foam injection (F-PS). Experimental conditions: $C_{s,0} = 10 \text{ g.L}^{-1}$, T: 60°C .

Table SM1. COD and BOD₅ values obtained from soil leachates at different initial dosage of PS delivered in water, surfactant solution and using foam.

Experiment	Delivery method	COD (mgO₂.L⁻¹)	BOD₅ (mgO₂.L⁻¹)
W	Water	18.8	1.8
W-PS1	Water	9	0.2
W-PS3	Water	15	0.2
W-PS8	Water	131	8
W-PS13	Water	4	0.3
S	S solution	276	44
S-PS1	S solution	101.5	11
S-PS3	S solution	48	0.5
S-PS8	S solution	5	0.3
S-PS13	S solution	4	0.3
F	Water in foam	288	69
F-PS1	Water in foam	78.5	12.6
F-PS3	Water in foam	33.4	4.8

Titre : Développement et évaluation d'une méthode à base de mousse pour l'oxydation améliorée de sols insaturés contaminés par des hydrocarbures

Mots clés : Sites et sols pollués, Traitement *in situ*, Hydrocarbures, HAP, oxydation chimique, Mousse

Résumé : La pollution des sols et des eaux par les contaminants organiques persistants est une préoccupation mondiale, compte tenu des risques sanitaires et environnementaux. La réhabilitation des sites et sols pollués par ces contaminants toxiques et récalcitrants représente donc un enjeu majeur. Beaucoup d'hydrocarbures lourds, comme les goudrons, sont généralement fortement adsorbés sur les sols, qui deviennent alors hydrophobes, limitant l'accès des fluides aqueux lors de traitements *in situ*. L'oxydation chimique *in situ* combinée avec l'emploi de surfactant (S-ISCO) est une technique efficace qui peut surmonter ce problème. Cependant, l'S-ISCO est limitée par la brièveté du contact entre solutions oxydantes et contaminants peu disponibles, surtout en zone insaturée perméable, à cause des effets gravitaires. Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ANR MOUSTIC. Il vise à développer une méthode d'injection de réactifs de dégradation, compatible avec la présence de surfactant et la dégradation sélective des polluants, s'affranchissant des effets gravitaires, et des contrastes de perméabilité et de mouillabilité du milieu. Une étude préliminaire a été réalisée en solutions contaminées par des HAP, pour étudier l'effet de surfactant et de la température sur la sélectivité de l'oxydation par le persulfate des polluants ciblés. Ensuite, nous avons développé une méthode à base de mousse, qui permet de distribuer le persulfate de manière isotrope et rémanente en milieu anisotrope insaturé et contaminé par un goudron sidérurgique, tout en préservant la sélectivité de l'oxydation des hydrocarbures. Cette méthode a été étudiée en cellule 2D dans des milieux modèles contaminés, constitués de billes de verres, puis de sables réels. La distribution d'oxydant a été systématiquement comparée avec les méthodes de référence. Enfin, l'intérêt de cette nouvelle méthode a été vérifiée en colonne dans des conditions pénalisantes, et comparée aux méthodes classiques.

Title: Foam-based method for the enhanced oxidation of unsaturated soils contaminated by hydrocarbons: Set-up and assessment

Keywords: Polluted sites, *in situ* treatments, Hydrocarbons, PAH, Chemical oxidation, Foam

Abstract: Soil and water pollution by persistent organic contaminants is a worldwide concern, given health and environmental hazards. Hence, the remediation of sites polluted by these toxic and recalcitrant contaminants is a major issue. Many heavy hydrocarbons, like tars, are often tightly adsorbed onto soils, the latter becoming hydrophobic, restricting access of water-based amendments during *in situ* treatments. *In situ* chemical oxidation combined with the use of surfactants (S-ISCO) is effective to overcome this problem. However, S-ISCO is limited by the short contact time between oxidant solution and low available contaminants, especially in permeable vadose due to gravity effects. This work is part of the ANR MOUSTIC project. It aimed to develop an injection method for the distribution degradation reagents, compatible with the presence of surfactant and for the selective degradation of pollutants, going beyond gravity effects and permeability or wettability contrasts of the contaminated medium. A preliminary study was carried out in PAH-contaminated solutions, to study the effect of surfactants and temperature on the selective oxidation of targeted pollutants by persulfate. Then, we have developed a foam-based method, which allows to distribute persulfate uniformly and persistently in anisotropic, unsaturated soils contaminated by coal tar, while preserving the selective oxidation of hydrocarbons. This method was successfully assessed in 2D-sandbox using tar-contaminated model soils consisting of glass beads and soil material. Oxidant distribution using this method was systematically compared to traditional liquid solutions to assess its efficiency. At last, the interest of this new method was checked in columns in disadvantageous conditions and compared to usual methods.