

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie de l'Environnement
LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT**

Mémoire de Master en Génie de l'Environnement

Thème

**Oxydation Chimique
et Remédiation des Sites**

ZERROUGUI Meriem

Sous la direction de : M^{lle} J. ARRAR Maître de conférences A.

Présenté et soutenu publiquement le 06/07/2017:

Composition du Jury: Mr A. :

Président de jury : Mr R. KERBACHI

Examineur : Mr A. CHERGUI

Promotrice : M^{lle} J. ARRAR

Professeur, ENP

Professeur, ENP

Maitre de Conférences A, ENP

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie de l'Environnement
LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT**

Mémoire de Master en Génie de l'Environnement

Thème

**Oxydation Chimique
et Remédiation des Sites**

ZERROUGUI Meriem

Sous la direction de : M^{lle} J. ARRAR Maître de conférences A.

Présenté et soutenu publiquement le 06/07/2017 :

Composition du Jury :

Président de jury : Mr R. KERBACHI

Professeur, ENP

Examineur : Mr A. CHERGUI

Professeur, ENP

Promotrice : M^{lle} J. ARRAR

Maitre de Conférences A, ENP

صخلم:

تلوث التربة والمياه الجوفية يمثل مشكلة بيئية رئيسية مع عواقب كبيرة بالنسبة لجميع أشكال الحياة. وجدت الآلاف من المواقع في جميع أنحاء العالم ملوثة، يرجع ذلك أساسا إلى الأنشطة البشرية أو الصناعية. من أساليب العلاج، تظهر الأكسدة الكيميائية كبديل عملي لقدرتها على التعامل مع المخلفات والمركبات العنيدة التي لم يتم استيعابها من قبل الكائنات الحية الدقيقة. وضع التنفيذ يتم في الموقع (عن طريق حقن للأكسدة الكيميائية في التربة أو المياه الجوفية) أو خارجه (باستخدام المفاعلات، ..) و ذلك عن طريق نقل الإلكترونات، أو برود فعل جذرية أو الاثنين معا العوامل المؤكسدة الأكثر إستعمالا هي البرمنجنات، بيروكسيد الهيدروجين مع فنتون محفز، الأوزون وبيرسلفات. تتم دراسة مفصلة لتحديد مواقع التلوث وحاجة الأكسدة الطبيعية (NOD) العلاج. الكلمات المفتاحية: موقع، تربة، مياه جوفية، تلوث، معالجة، أكسدة كيميائية في الموقع/خارج الموقع.

Abstract:

Pollution of soils and groundwater is a major environmental problem with significant consequences for all forms of life. Thousands of sites found around the world are contaminated mainly due to human or even industrial activities.

Among the treatment processes, chemical oxidation appears to be a viable alternative of great interest to residues and recalcitrant and refractory compounds that cannot be assimilated by microorganisms. It differs according to the mode of implementation carried out, in-situ (by direct injection of the oxidant in the soil and/or ground water) or ex-situ (reactors ...) that this either by electron transfer, by radical mechanism or both simultaneously. The usual oxidants are permanganate, hydrogen peroxide with a Fenton catalyst, ozone and persulfate...

A detailed study of the positioning of pollution and natural oxidant demand (NOD) is required before treatment.

Keywords : Sites, Soils, Groundwater, Pollution, Remediation, Chemical oxidation In-situ / Ex-situ.

Résumé :

La pollution des sols et nappes souterraines constitue un problème environnemental majeur avec des conséquences importantes sur toutes les formes de vie. De milliers de sites sont retrouvés partout dans le monde contaminés suite principalement aux activités humaines voire industrielles.

Parmi les procédés de traitement, l'oxydation chimique apparaît comme une alternative viable et de grand intérêt face aux résidus et composés récalcitrants et réfractaires non assimilables par les micro-organismes. Elle se distingue selon que son mode de mise en œuvre soit effectué de façon in-situ (en injectant un oxydant chimique dans le sol et/ou l'eau souterraine) ou ex-situ (en faisant appel à des réacteurs,..), par transfert d'électrons, par voie radicalaire ou les deux simultanément.

Les oxydants usuels sont le permanganate, le peroxyde d'hydrogène avec un catalyseur de Fenton, l'ozone et le persulfate...

Une étude détaillée du positionnement de la pollution et de la demande naturelle en oxydant (NOD) est exigée avant de procéder à la remédiation du site par oxydation chimique.

Mots clés : Sites, Sols, Eaux souterraines, Pollution, Remédiation, Oxydation chimique In-situ/Ex-situ.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À ma très chère mère Benyamina Nadjet, affable, honorable, aimable: Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Tu fais plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leurs études.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

À ma très chère sœur Zerrougui Soumia, ma cousine Djaafar Farah, mon cousin Zitouni Maatez ainsi qu'à toute ma famille, du petit jusqu'au grand.

Enfin je dédie ce modeste travail également à mes chers amis spécialement, Othmani Bochra, Laidi Sabrina, Boucherif Sarah, Fellahi Imane, Zouaoui

Malika, Chabni Dihia, Djamilia Belaiche, Raouf Oudina, Ykhlef Oussama

et

Zenanda Wahid.

Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier **ALLAH** le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donnée la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

En second lieu, je tiens à saisir cette occasion et adresser mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance à :

*Ma promotrice **Dr. J. Arrar**,
Maître de Conférences au département de Génie de l'environnement à l'E.N.P,
pour ses précieux conseils, sa patience, et son orientation ficelée tout au long
de ma recherche.*

*Monsieur **R. Kerbachi**, Professeur à l'E.N.P, pour l'honneur qu'il m'a fait en
présidant le jury, qui aura à juger le présent travail.*

*Monsieur **A. Chergui**, Professeur à l'E.N.P pour l'intérêt qu'il a porté à mon
travail en acceptant de l'examiner.*

*Je tiens à remercier ma familles et mes amis qui par leurs prières et
encouragements, j'ai pu surmonter tous les obstacles.*

*Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé
de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

Sommaire

Liste des tableaux
Liste des figures
Liste des abréviations

Introduction générale.....	10
Chapitre 1 :Pollution des sites	11
1.1- Taux des sites pollués.....	12
1.2- Le transfert de polluants à travers le sol.....	14
Chapitre 2 : Modes de traitement des sites pollués	16
1- Les traitements in situ	20
2- Les traitements ex-situ	20
Chapitre 3 : Oxydation chimique	21
1- Principe.....	21
1.1- Réactions avec transfert d'électrons.....	21
1.2- Réactions radicalaires.....	22
2- Traitements par oxydation chimique	23
2.1- Traitement par oxydation chimique in-situ	24
2.1.1- Traitement in situ par Fenton.....	25
2.1.2- Traitement in-situ par le permanganate	26
2.1.3- Traitement in-situ par l'ozone	27
2.1.4- Traitement in-situ par le persulfate	28
2.2- Traitement par oxydation chimique ex-situ	29
2.2.1- Oxydation chimique ex-situ par Fenton.....	29
2.2.2- Traitement ex-situ par le permanganate.....	31
2.2.3- Oxydation chimique ex-situ par le persulfate	32
3- Comparatif entre les différents oxydants.....	34
Conclusion générale	36
Références bibliographiques	37

Liste des tableaux

Tableau 2-1 : Données de caractérisations primordiales avant de procéder à une réhabilitation environnementale.....	17
Tableau 2-2 : Principaux modes de traitement des sites contaminés.....	18
Tableau 3-1 : Potentiels redox standards des oxydants usuels (25°C)	22
Tableau 3-2 : Caractéristiques sur l'utilisation des différents oxydants.....	35

Liste des figures

Figure 1-1 : Poids global des 7 familles de polluants identifiées dans les sols ou les nappes des sites pollués.....	12
Figure 1-2 : Nombre de sites pollués recensés par région.....	13
Figure 1-3 : Sites industriels pollués et activités de service susceptibles d'être pollués.....	13
Figure 1-4 : Répartition des 5 125 terrains contaminés en 2001.....	14
Figure 1-5 : Le devenir des polluants dans le sol.....	15
Figure 3-1 : Distribution des valeurs de NOD obtenues avec le permanganate sur différents sites....	24
Figure 3-2 : Tests d'oxydation chimique en batch pour différents polluants par les oxydants usuels.....	34

Liste des abréviations

ADEME : l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, pollution des sites.
BASIAS : Base de données de récolte et de conservation des anciens sites industriels abandonnés ou non.
BASOL : Base données nationale de sites et sols pollués.
BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières.
BTEX : Benzène Toluène Éthylbenzène Xylène.
COHV : Composés OrganoHalogénés Volatils.
DNAPL : Dense Non Aqueuse Phase Liquide.
DSO : la Dose d'Oxydant.
EDTA : Ethylène Diamine Tétra Acétate.
HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.
ISCO : In-Situ Chemical Oxidation.
ITRC : Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation.
Kow : Coefficient de partage octanol-eau.
Koc : Coefficient d'adsorption au carbone organique.
MDDEFP : Ministère du développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs.
MTBE : Méthyl Tert-Butyl Ether.
NAPL : Non Aqueous Phase Liquide.
NOD : Demande naturelle en oxydant.
PCB : PolyChloroBiphényle.
PCE : PerChloroEthylène.
TCE : TriChloroEthylène.
UV : Ultra-Violet.

Introduction générale

La contamination des sites implique la pollution des sols, des sous-sols et des eaux souterraines. L'augmentation des activités humaines engendre une pression grandissante sur les sols et les réserves en eau douce de la planète. Les rejets industriels et hospitaliers contenant des produits toxiques et/ou réfractaires sont devenus très préoccupants ce qui a provoqué une large prise de conscience et conduit les législations à une plus grande sévérité au regard des limites tolérées (**Sirven, 2006**).

Les composés organiques seraient impliqués dans près de 75% des sites pollués (**Cadrière, 2012**). Les polluants organiques solubles sont les plus nombreux et les plus dangereux. Les plus répandus, phénol, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, forment de loin la première cause de pollution des sols et des ressources en eaux. Ces polluants sont à l'origine d'une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et par conséquent un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire (**Bouaziz, 2014**).

En Algérie, la pollution majoritaire des sites est de type organique notamment les hydrocarbures pétroliers en vue du rôle primordial que jouent les industries pétrolières dans le développement économique du pays (**Gallego, 2001**).

L'étude des sites pollués est un des domaines d'intervention prioritaires de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (**ADEME, 2017**), au sein duquel le développement d'instruments de terrain dédiés à la mesure des polluants sur site voire in situ est une composante stratégique. Malgré l'amélioration continue des procédés ou des comportements humains, les techniques de traitement des pollutions inéluctables se heurtent encore à des difficultés car il n'existe pas de méthodes universelles de traitement des sites.

Les sites contenant des polluants organiques toxiques posent des difficultés technologiques spécifiques. Le procédé de traitement des polluants organiques le plus attrayant, s'intégrant dans le cadre du développement durable, est la voie biologique basée sur l'activité métabolique des microorganismes. Toutefois, ces micro-organismes se trouvent inadaptés devant une charge polluante réfractaire ou toxique.

Les méthodes traditionnelles de traitement telles que l'incinération, se heurtent à divers inconvénients en termes de faisabilité, de durée de traitement et de coût. En dépit de leur efficacité, ces procédés ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues ou des résidus nécessitant eux même un post traitement ce qui augmente en conséquence le coût du traitement (**ADEME, 2012**).

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques de traitement des sites contaminés : l'oxydation chimique.

Ces technologies ont prouvé et montré leur efficacité face à divers polluants réfractaires et toxiques ; elles reposent sur l'action des oxydants pour dégrader chimiquement (par voie radicalaire ou par transfert d'électrons) les zones source de contamination et diminuer la concentration des polluants en-dessous de la limite acceptable (**Bouaziz, 2014**).

L'avantage principal de l'oxydation chimique est qu'il est un procédé destructif et rapide pouvant attaquer un large spectre de polluants organiques persistants et réfractaires même avec une forte concentration en contaminants (**BRGM, 2013**).

Le mémoire comprend une synthèse bibliographique, dont une partie est consacrée à la pollution des sites et une partie vise à étudier les modes de traitement des sites pollués. Nous aborderons ensuite d'une manière explicite, les différents traitements des sites par oxydation chimique suivant la voie radicalaire ou par transfert d'électrons. Nous terminons notre étude par une conclusion générale.

Chapitre 1 :

Pollution des sites

1- Pollution des sites

Contrairement à la pollution de l'air et de l'eau usée, celle des sols et eaux souterraines engendre des graves conséquences d'une façon indirecte ce qui explique le manque d'intérêt jusqu'à ces deux dernières décennies (**Carnicer et Victoria, 2007**).

Il y a deux catégories de contaminants, soit les contaminants organiques, dont la présence est principalement due à l'homme (HAP, PCB, ...) qui peuvent être toxiques, voire cancérigènes et les contaminants inorganiques qui sont principalement des métaux (cuivre, fer, nickel, zinc, etc.) que l'on retrouve naturellement dans la croûte terrestre. Parfois, les concentrations sont tellement élevées que cela représente un danger pour la santé de la faune, de la flore et des humains.

La figure 1-1 représente les polluants identifiés dans les sols et nappes souterraines des sites pollués en début 2012.

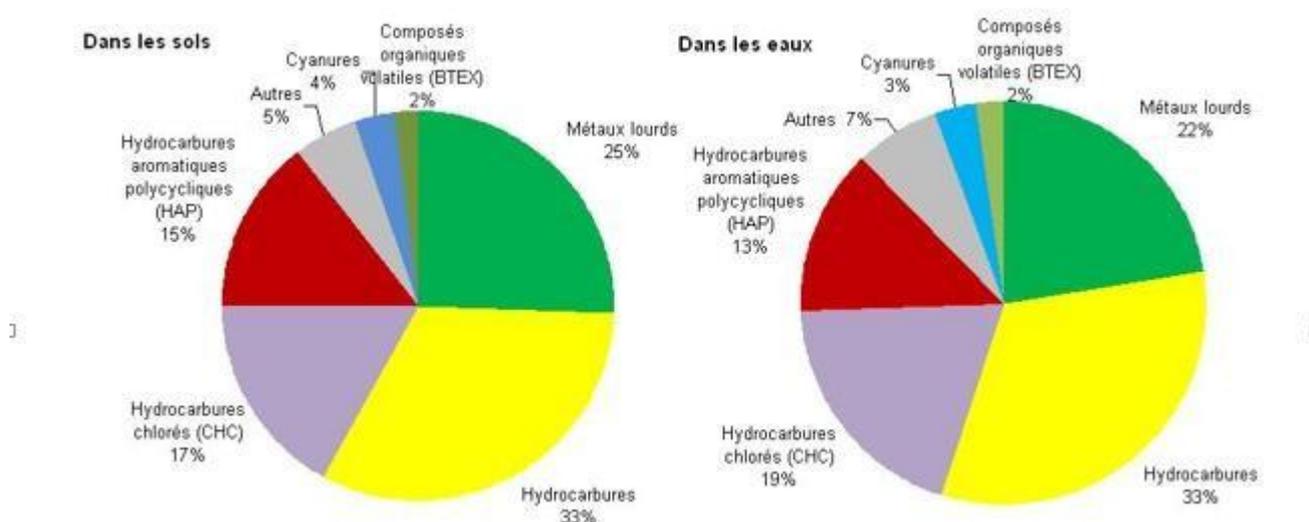


Figure 1-1 : Poids global des 7 familles de polluants identifiées dans les sols ou les nappes des sites pollués (**BASOL, 2012**).

Les polluants étant souvent multiples, plusieurs contaminants d'une même famille ou de familles différentes peuvent être présents sur un même site. La répartition de l'ensemble des contaminants dans les sols ou dans les nappes est ici à 100%.

Cette répartition est définie en termes de pourcentages sur la somme des occurrences obtenue par une combinaison unique entre un polluant et un site (**BASOL, 2012**).

Par ailleurs, dans les sols et eaux souterraines, **Derenne et Largeau (2001)**, ont pu distinguer en particulier d'importantes familles de polluants résistantes de structure macromoléculaire dont les carbonisats et des structures aliphatiques. De plus, la résistance chimique peut être acquise comme lors de la formation de mélanoidines.

1.1- Taux des sites pollués

De nombreux sites industriels désaffectés ou encore en activité peuvent être à l'origine de pollution des sols et eaux souterraines. Des inventaires ou études permettent d'identifier les sites concernés, la nature des polluants ou le marché concerné (**ADEME, 2017**).

Le nombre de sites pollués est très important. A titre d'exemple, la France enregistrait 257000 sites pollués en 2012, selon **BASIAS (2013)**.

La figure 1-2 représente le nombre de sites pollués par région, en France, début 2012.

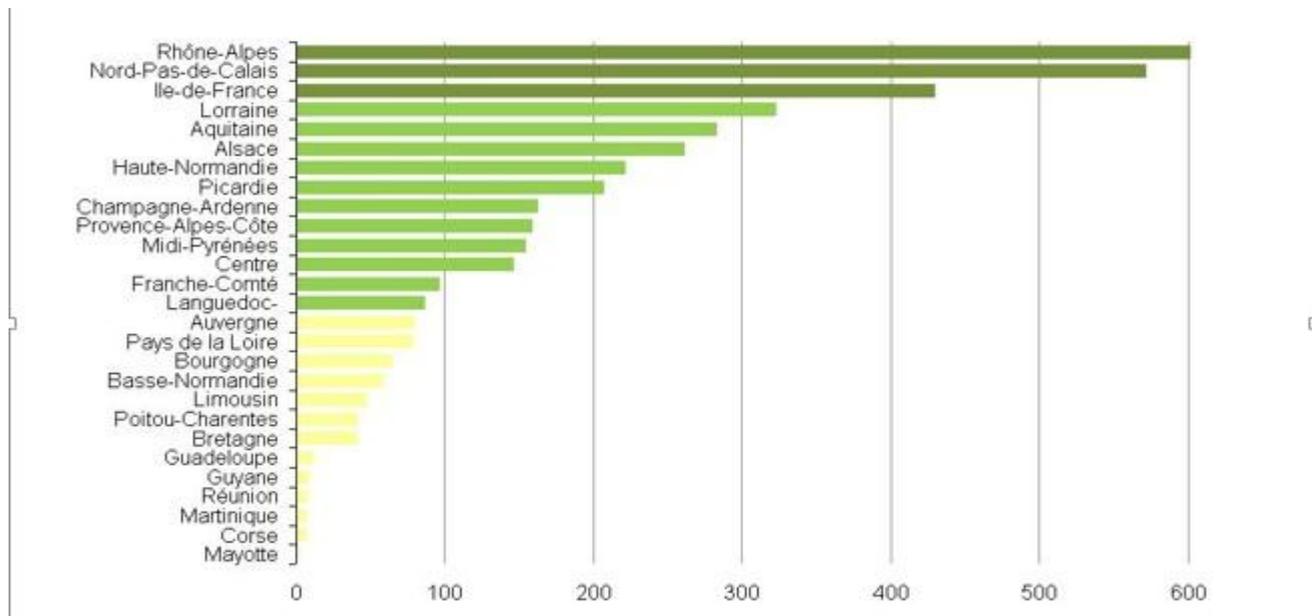


Figure 1-2 : Nombre de sites pollués recensés par région (**BASOL, 2012**).

Les sites et sols pollués répertoriés sont concentrés dans un peu moins de 6% de l'ensemble des communes françaises, soit 2180 communes. Environ deux tiers d'entre elles comptabilisent seulement un site pollué. Ce sont les grandes villes de plus de 100000 habitants et celles de taille plus modeste avec un passé industriel (Gennevilliers) ou minier (Roubaix) important qui recensent plus de 20 sites et sols pollués chacune (**BASOL, 2012**).

La figure 1-3 représente le nombre de sites pollués et/ou susceptibles d'être pollués en France, début 2013.

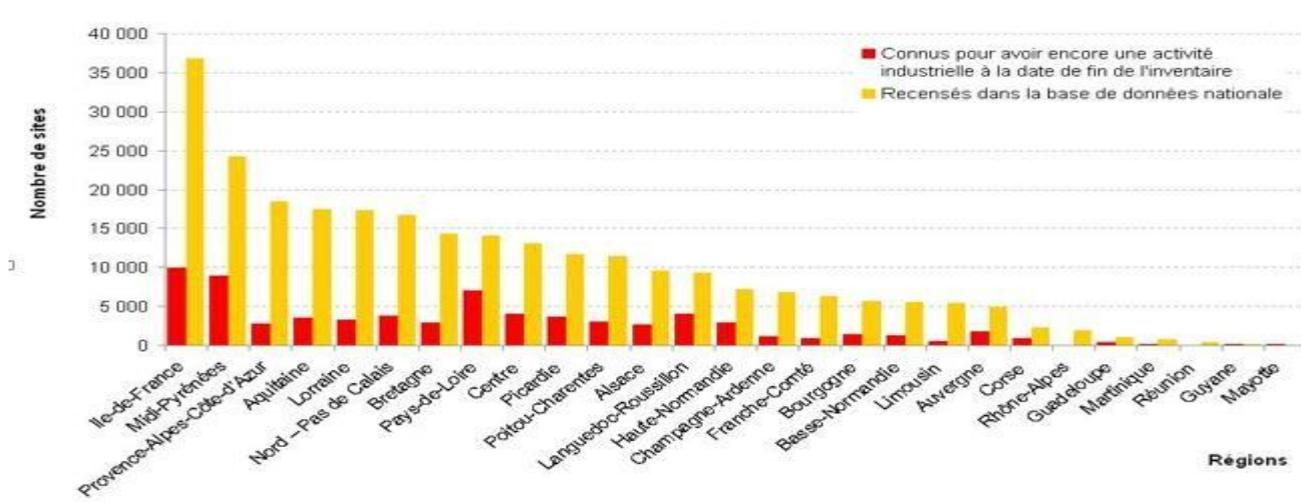


Figure 1-3 : Sites industriels pollués et activités de service susceptibles d'être pollués (**BASIAS, 2013**).

La répartition géographique des sites pollués montre des disparités régionales. Compte-tenu de l'implantation historique des activités industrielles, extractives ou commerciales, les sites et sols pollués sont logiquement concentrés dans certaines régions (Alsace, Île-de-France, Lorraine, Nord – Pas-de-Calais, Rhône-Alpes). Les régions Rhône-Alpes (14,5 %), Nord – Pas-de-Calais (13,8 %) et l'Île-de-France (10,4 %) concentrent à elles seules près de 40 % des sols et nappes pollués (**BASIAS, 2013**).

En 2001, 5 125 sites pollués sont répertoriés au Québec. La figure 4 donne la répartition de ces milliers de terrains contaminés en fonction des (17) régions administratives du Québec. Il est ainsi possible de constater que la majorité des sites contaminés au Québec en 2001 se situent en Montérégie et à Montréal. En Montérégie, plus de 1 700 terrains contaminés sont répertoriés au début des années 2000 (**MDDEFP, 2002**).

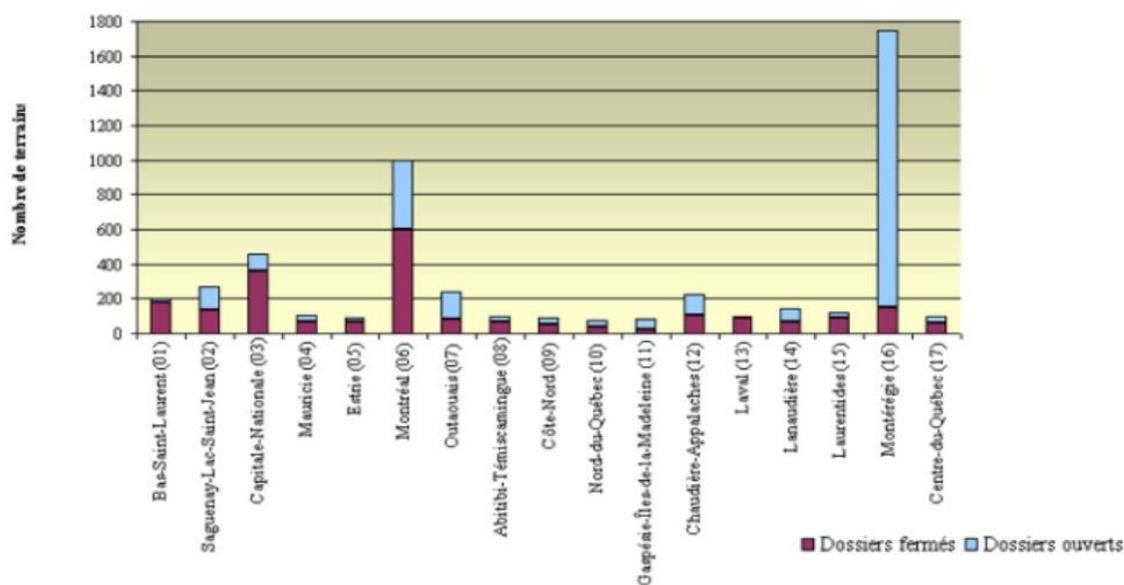


Figure 1-4 : Répartition des 5 125 terrains contaminés en 2001 (**MDDEFP, 2002**).

La contamination des sols étant principalement liée aux activités industrielles, il est normal que les secteurs contaminés soient plus importants en ville qu'en régions éloignées (**Dufresne, 2013**).

Le classement mondial des sites pollués, publié par le Blacksmith Institute en partenariat avec la Croix verte internationale, montrent qu'ils se répartissent sur tous les continents. L'Afrique noire et l'Asie du sud-est restent les régions les plus souvent nommées. Par pays, la Russie et l'Indonésie arrivent en tête (**David, 2013**).

1.2- Le transfert de polluants à travers le sol

La plupart des polluants arrivent au sol où leur comportement va définir leur dispersion vers d'autres compartiments de l'environnement.

L'origine et la nature de la source de pollution conditionnent la nature et la concentration du polluant, et la quantité du polluant arrivant à une cible donnée dépendra des phénomènes de transport impliqués dans la dispersion du polluant (**Barriuso et al., 1996**).

Le devenir des polluants organiques dans les sols dépend essentiellement de deux processus fondamentaux qui vont conditionner, à la fois, leur caractère polluant et leur manifestation.

Ces deux processus sont la rétention, d'une part, et la persistance, d'autre part.

Les conditions de milieu (comme la température et l'humidité) vont jouer aussi un rôle important.

Le sol occupe donc une position centrale dans la régulation des pollutions avec un double rôle d'épuration et de stockage des polluants (Ecosociosysteme, 2012).

La figure 1-5 représente le devenir de polluants dans le sol.

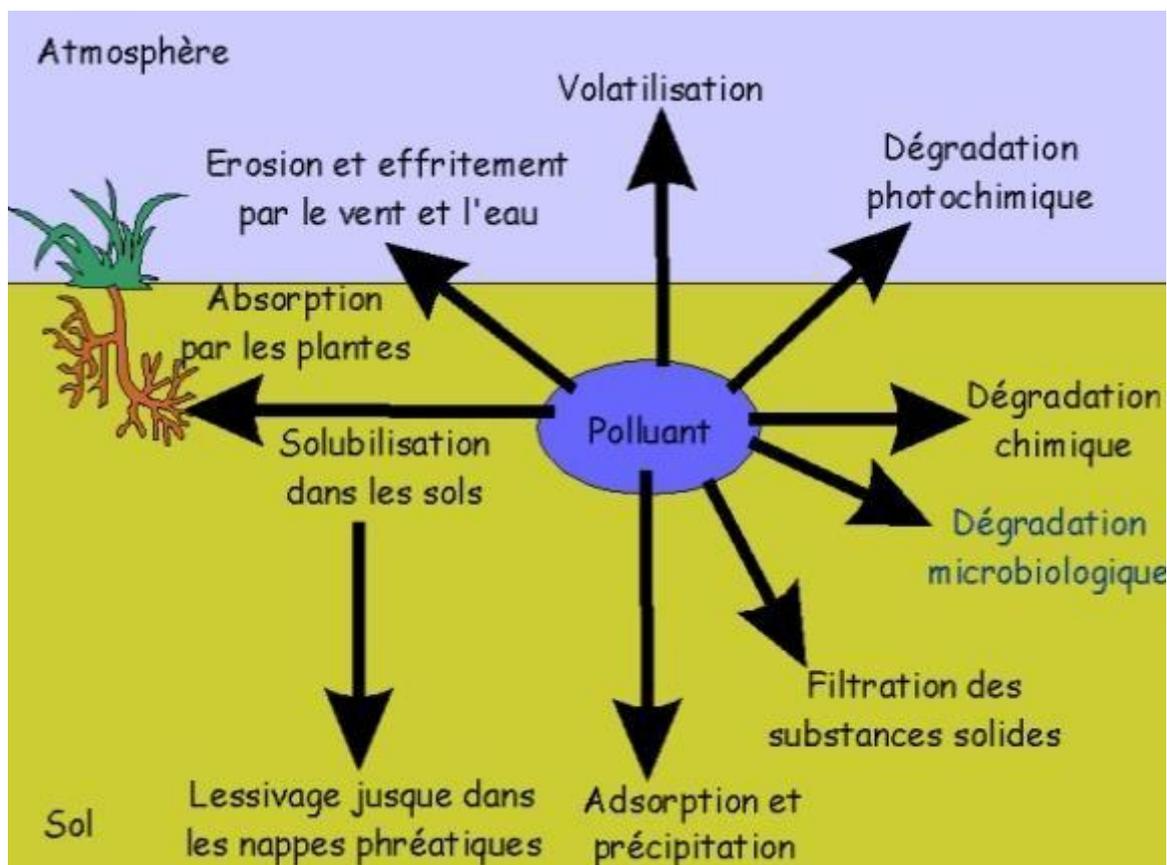


Figure 1-5 : Le devenir des polluants dans le sol(Ecosociosysteme, 2012).

Comme il est illustré sur la figure 1-5, la pollution du sol engendre la pollution des sous-sols et eaux souterraines par solubilisation, lessivage et lixiviation mais également la pollution atmosphérique par volatilisation.

Chapitre 2 : Modes de traitement des sites pollués

Avant de procéder à la réhabilitation d'un site pollué, il est important de bénéficier de données spécifiques (tableau 2-1) permettront de saisir l'ampleur de la contamination et ainsi déterminer la solution de traitement adaptée à la situation (**Dufresne, 2013**).

Tableau 2-1 : Données de caractérisations primordiales avant de procéder à une réhabilitation environnementale (**Dufresne, 2013**)

Sols	Eaux souterraines	Contaminants
Types de sol (couches stratigraphiques)	Profondeur de la nappe d'eau souterraine	Types présents dans le sol et dans l'eau souterraine
Topographie du site	Sens de l'écoulement d'eau souterraine	Concentrations
		Superficie contaminée
		Profondeur

Le choix d'une technique de décontamination dépend des critères techniques (nature du polluant, nature du sol), des critères économiques (approche coût/bénéfice) ainsi que des critères de temps (cas d'urgence ou non) (**Codlor, 2010**).

Les techniques de traitement des sols pollués sont classées en quatre grandes catégories :

Les traitements physiques, utilisent des fluides (eau, gaz), présents dans les sols ou injectés, comme vecteur pour transporter la pollution vers des points d'extraction tel le venting, le lavage, ... Ces traitements visent également l'immobilisation ou le confinement pour empêcher la migration des polluants, grâce par exemple à des barrières étanches, le lessivage des sols vers les nappes et les rivières étant ainsi évité (**ADEME, 2017**).

Les traitements chimiques, font appel à des réactifs chimiques pour détruire les polluants, les transformer en des composés moins toxiques et/ou plus facilement biodégradables ou pour modifier leurs caractéristiques (**ADEME, 2017**).

Les traitements biologiques visent à dégrader les substances polluantes organiques contenues dans un sol grâce à l'action de micro-organismes. On peut également avoir recours à d'autres biotechnologies, telle que la phytoremédiation qui consiste à dépolluer le sol en utilisant une plante (**Codlor, 2010**).

Les traitements thermiques consistent à dégrader sous l'action de la chaleur les polluants organiques d'un sol. Le sol peut être traité dans des incinérateurs ou chauffé dans un four, afin d'extraire les substances polluantes sous forme d'un flux gazeux : c'est ce que l'on appelle la désorption. Ce gaz chargé en polluant est ensuite traité dans un four postcombustion le plus souvent (**Codlor, 2010**).

Ces différents traitements se distinguent par leur mode de mise en œuvre : techniques ex situ (hors site et sur site) ou in situ. Les différentes techniques de traitement des sites pollués sont rassemblées dans le tableau 2-

**Tableau 2-2 : Principaux modes de traitement des sites contaminés
(Saada et al., 2010 ; Ernst & Young, 2012).**

Traitements		Type de traitement	Estimation du cout (€.t ⁻¹)	Durée de traitement	Rendement
Nature	Lieu				
Biologiques	In-situ	Atténuation naturelle contrôlée	10-100	Années à décennies	70%
		Biodégradation dynamisée	85-230	2 à 3 semaines	40-90%
		Biosparging	5-55	Quelques mois à années	90%
		Bioventing	5-35	Quelques mois à années	90%
		Phytoremédiation	5-45	Années à décennies	
	Ex-situ	Bioréacteur	50-140		
		Biotertre	30-80		90%
		Compostage	20-40		95%
		Landfarming	45-80	12 à 24 mois	30- 80%
		Aération en andains			
Chimiques	In-situ	Sparging	5-55		
		Oxydation chimique	50-150	Quelques semaines à mois	50 à 95%
		Réduction chimique	50-150	Quelques semaines à mois	50 à 95%
	Ex-situ	Extraction chimique	90-1300	Quelques heures à mois	
		Oxydation et réduction chimiques	50-150	Quelques heures à mois	50 à 95%
Physiques	In-situ	Lavage in-situ			65%
		Pompage-écrémage	20-80	Durée brève	55%
		Venting	5-35		
		Confinement hydraulique	20-140		95%
	Ex-situ	Lavage à l'eau		Quelques heures à semaines	60%
		Lavage par solvant		Quelques heures à semaines	65%
		Extraction		De quelques heures à quelques semaines	
		Confinement	600-1000	Quelques heures à semaines	
		Venting		Quelques heures à semaines	
		Pompage	20-160		55%
Thermiques	In-situ	Désorption thermique	50-100	Quelques mois	95%
		Vitrification	180-400	3 à 5 t/h	
	Ex-situ	Désorption thermique		Quelques heures	
		Vitrification	18-400	3 à 5 t/h	95%
		Incinération	270-1100	Quelques heures	99%
		Pyrolyse		Quelques heures	

1- Les traitements in situ

Ils permettent de traiter les polluants sur place, sans excavation des sols ou eaux souterraines. Ces derniers sont soit transférés pour être traités ex-situ, soit dégradés, confinés, ou encore fixés dans le sol. Ils peuvent être de nature chimique, physique, thermique ou encore biologique (ADEME, 2017). Les solutions in situ sont, de manière générale moins coûteuses et plus longues que les solutions sur site et à fortiori hors site (Benchmarking, 2009).

2- Les traitements ex-situ

Ils consistent en l'excavation des sols et eaux souterraines contaminés pour être soit évacués vers un centre de traitement spécialisé (traitement hors site), soit pour être traité sur place (traitement sur site). Ils peuvent être également, de nature chimique, thermique, biologique ou physique tels l'extraction, le lavage, le confinement... etc (ADEME, 2017).

Malgré l'importante efficacité des technologies thermiques, elles peuvent être risquées pour la population, les déchets tels des cendres doivent être gérés par la suite. De plus, leur équipement dispendieux et énergivore augmente considérablement les coûts de traitement.

Le lavage des sols, malgré son efficacité et sa rapidité de traitement, est complexe et entraîne l'utilisation abondante d'eau, laquelle doit être traitée après traitement.

Les procédés biologiques compte à eux, malgré leur efficacité ils restent impraticables face aux composés réfractaires non-biodégradables tels les Benzènes, Toluènes, BTEX...etc. Ces matières peuvent être oxydées chimiquement et ainsi être éliminées, donc l'oxydation chimique reste la technique la plus efficace et durable (Dufresne, 2013).

Parmi les procédés chimiques les plus appropriés, on compte les procédés d'oxydation avancée POA telles l'ozonation, la photocatalyse, et les procédés Fenton qui sont connus par la génération de radicaux hydroxyles fortement oxydant et capables de réagir pratiquement avec toutes les classes de composés organiques.

Chapitre 3 : Oxydation chimique

Le procédé d'oxydation chimique a été appliqué largement, depuis un demi-siècle, dans la potabilisation de l'eau, le traitement des eaux usées ou des déchets industriels. Ainsi une grande variété des composants organiques contenus dans les effluents aqueux ont été oxydés avec succès grâce au pouvoir oxydant des réactifs utilisés ou des radicaux libérés à partir de ces réactifs. Il a été adapté par la suite aux traitements des sols et nappes contaminés (**Dufresne, 2013**).

Les conditions d'application de la dégradation par oxydation chimique varient en fonction des caractéristiques des polluants visés et du choix d'oxydants (**Vella et Veronda, 1994**).

Les oxydants usuels sont le permanganate, le peroxyde d'hydrogène avec un catalyseur de Fenton et l'ozone (**Brown, 2003 ; Osgerby, 2006**).

De nouveaux oxydants comme le persulfate et le peroxyde de calcium sont apparus ces dernières années. Ils ont pour avantage de réagir de manière contrôlée (**ITRC, 2005**).

1- Principe

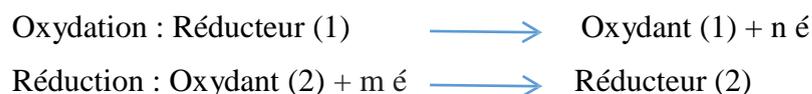
Une oxydation implique toujours deux composants : la matière à oxyder et l'agent oxydant. L'agent oxydant accepte les électrons et est ainsi réduit.

On distingue deux types de réactions d'oxydation : celles qui mettent en jeu un transfert d'électrons et celles qui obéissent à un mécanisme radicalaire.

1.1- Réactions avec transfert d'électrons

Ce sont des réactions d'oxydoréduction pouvant être décrite à partir des demi-équations relatives aux deux couples redox impliqués de telle sorte que les électrons cédés par le réducteur 2 soient transférés à l'oxydant 1.

L'oxydation est associée à une perte d'électrons, alors que la réduction est associée à un gain d'électrons. Les réactifs qui subissent une perte ou un gain d'électron s'appellent alors, respectivement, réducteurs et oxydants



L'oxydation d'un composé s'accompagne toujours de la réduction d'un autre.

La réaction globale d'oxydoréduction est la somme des deux demi-équations précédentes :



Oxydant et réducteur forment un couple dit couple redox. Les potentiels redox standards des oxydants usuels pour le traitement des sols et nappes sont donnés dans le tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Potentiels redox standards des oxydants usuels (25°C) (**Simonnot et Croze, 2012**).

Oxydant	E ⁰ (Volts)	Demi-équation : Réduction
Permanganate	1,67	$\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$
Peroxyde d'hydrogène	1,77	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$
Persulfate	2,01	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$
Ozone	2,07	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Radical sulfate	2,60	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$
Radical hydroxyle	2,80	$2\text{OH}^{\cdot} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

Les oxydants usuels ont des potentiels d'oxydoréduction suffisamment élevés pour oxyder la plupart des polluants organiques, dont les HAP, les PCB (**Atteia, 2011**).

A titre d'exemple, le permanganate de potassium est particulièrement indiqué pour la dégradation (minéralisation) des composés chlorés tels le perchloroéthylène PCE suivant le mécanisme réactionnel ci-dessous :



1.2- Réactions radicalaires

L'oxydation des matières organiques est réalisée en utilisant des radicaux hydroxyles (radicaux OH) en tant qu'agents oxydants. Certaines réactions donnent lieu à la formation de radicaux libres, comme le radical sulfate ou le radical hydroxyle (tableau 1).

Les radicaux libres sont des espèces chimiques possédant au moins un électron non apparié sur leur couche externe, ce qui leur confère une très grande réactivité et des possibilités d'oxyder presque toute matière organique (**Simonnot et Croze, 2012**). En effet, le radical OH° ($e^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,78 \text{ V/ENH}$ à 25°C)

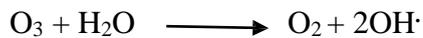
En général, en présence de substrats organiques, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation) pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels avant la minéralisation totale en CO_2 .

Pour illustrer cela, voici des exemples d'oxydants obéissant à un mécanisme réactionnel radicalaire :

Cas du réactif Fenton



Cas de l'Ozone



2- Traitements par oxydation chimique

Avant d'appliquer l'oxydation chimique, il est indispensable de tenir compte de la demande naturelle en oxydant (NOD).

Cette demande naturelle d\epend du type de sol et des nappes souterraines et surtout de la pr\esence de substances r\eductrices dans ceux-ci. La source de r\educteur la plus classique dans les sites est la mati\ere organique naturelle. Cependant il n'y a pas de correspondance directe entre la teneur en mati\ere organique naturelle et la demande en oxydant.

En effet, l'oxydant r\eagit de fa\con diff\erente selon le type de polluant et le degr\ed d'humification de la mati\ere organique naturelle.

La valeur de la NOD d\epend aussi de l'oxydant utilis\ed.

Il est donc n\ecessaire de mesurer directement la NOD sur le site en place avec l'oxydant \`a utiliser (**Atteia, 2011**).

Cette mesure est plus significative si elle est effectu\ee sur colonne. L'exp\erience de la d\etermination de la NOD se d\ecompose en deux \etapes :

test avec l'oxydant seul en solution dans les conditions de pH du site \`a traiter. Le test avec l'oxydant seul a pour objectif de d\eterminer la d\egradation naturelle de l'oxydant au cours du temps. Le suivi ne porte que sur la concentration de l'oxydant en solution.

test avec le site pollu\ed (**ADEME, 2009**).

La NOD varie selon l'oxydant et le type de site. La Figure 3-1 montre une distribution de fr\equance des valeurs de NOD obtenues avec le permanganate sur diff\erents sites.

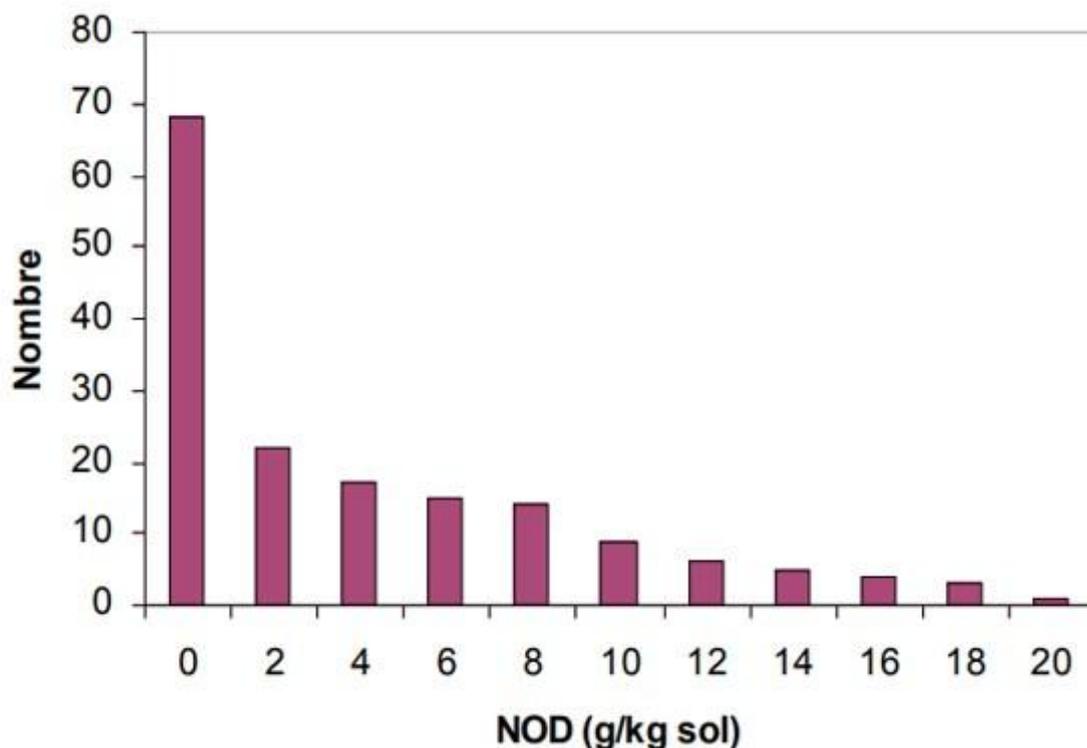


Figure 3-1 : Distribution des valeurs de NOD obtenues avec le permanganate sur différents sites (Siegrist et al., 2001).

Les valeurs de NOD sont souvent supérieures aux concentrations nécessaires pour oxyder le polluant. Il est difficile de donner des valeurs selon le type de sol.

Les valeurs typiques de NOD dans le cas du permanganate varient entre 0,2 - 1,2g/kg (Albano 2010), 5 - 10g/kg (Siegrist et al., 2001) et 0,5 - 1,0g/kg Cha (2008) cité par Atteia (2011).

On distingue les traitements par oxydation chimique selon que leurs modes de mise en œuvre soient effectués de façon in-situ (en injectant un oxydant chimique dans le sol ou la nappe) ou ex-situ (en faisant appel à des réacteurs,..), par transfert d'électrons, par voie radicalaire ou les deux simultanément. Cet oxydant va détruire les polluants organiques, qu'il s'agisse d'hydrocarbures, de solvants chlorés ou de HAP (Dufresne, 2013).

2.1- Traitement par oxydation chimique in-situ

L'oxydation chimique in situ est une technique chimique de dépollution des eaux souterraines et des sols contaminés sans les excaver. Elle consiste à injecter sous pression dans la nappe ou le sol des réactifs oxydants, liquides, solides ou gazeux, (ozone, peroxyde, etc.) à l'intérieur de la matrice des zones contaminés, que la zone soit saturée ou non. L'injection de ces produits est réalisée au moyen de tubes forcés (geoprobe) ou de puits (verticaux ou horizontaux) dans la zone la plus contaminée.

L'injection peut être réalisée en une seule fois, ou de façon répétée, voire par recirculation d'un flux d'eau. Les quantités injectées dépendent de la quantité estimée de polluant mais aussi de la demande naturelle en oxydant, variable selon les sites. Les polluants peuvent être totalement dégradés (minéralisation) dans ce cas il n'y a pas sous-produits, ou partiellement dégradés en sous-produits plus biodégradables que les polluants initiaux (**Dueso et al., 2009**).

La réaction est rapide, et peut être efficace même sur des quantités considérables de contaminants. L'injection des réactifs dans le site crée des chemins préférentiels, ce qui limite parfois la possibilité de contact des oxydants avec les polluants. De plus, il est parfois possible que les réactifs déplacent la contamination dans un milieu qui au départ n'était pas contaminé. La matière organique présente naturellement dans les sols peut être affectée, de même que les propriétés chimiques, physiques et biologiques du sol. Il est donc primordial de bien analyser les réactions possibles du site avec les réactifs chimiques utilisés avant de procéder au traitement. Enfin, dans un sol très argileux, l'application in-situ de l'oxydation chimique est pratiquement impossible (**Dufresne, 2013**).

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

2.1.1- Traitement in situ par Fenton

Le réactif de Fenton est constitué de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), il a le potentiel de former des radicaux libres en présence d'un catalyseur métallique tel que le fer (II). Ces radicaux ont un pouvoir oxydant puissant et leur réactivité n'est pas sélective.

Comparé aux autres oxydants, la cinétique de réaction est très rapide et le traitement dure en général moins d'une semaine. Des solutions d'acides, de stabilisants (phosphates, silicates de sodium, etc.) ou bien d'agents chélatants (EDTA, acide citrique, etc.) peuvent être co-injectées afin d'améliorer la persistance du catalyseur Fe^{2+} qui a tendance à précipiter à un pH supérieur à 5 (**Baldrian et al., 2005; Huling et Pivetz, 2006; Rivas, 2006; Schmidt et al., 2011**).

C'est l'oxydant le moins cher mais sa manipulation est plus risquée et l'injection optimale des deux solutions (H_2O_2 et catalyseur) est plus difficile.

Le réactif de Fenton agit par un mécanisme radicalaire et la réaction est fortement exothermique (**Chen et al., 2001; Watts et al., 2002; Kang et Hua, 2005; Smith et al., 2006**).

La concentration en H_2O_2 préconisée est de l'ordre de 10% afin limiter les effets thermiques et ne pas entraîner de réactions complexes avec les radicaux.

Il est injecté sous forme liquide dans des puits différents ou en mode alterné dans le même puits. Il s'applique aux hydrocarbures pétroliers, aux chlorobenzènes, et aux composés phénoliques (**Drouin, 2009**).

2.1.1.1- Cas du sol

Cet oxydant est à déconseiller pour les sols à faible perméabilité (temps de migration vers le polluant important) ou lorsque la distribution du polluant dans le sol est hétérogène. En règle générale, une seconde campagne d'injection est nécessaire.

L'utilisation des peroxydes dans des sols riches en carbonates est également à déconseiller vu que les carbonates sont responsables de la consommation des radicaux libres. Les sols à réaction acide sont donc davantage propices à l'utilisation des peroxydes (**Code de bonnes pratiques 3, 2015**).

2.1.1.2- Cas des nappes souterraines

L'oxydation chimique permet de traiter les nappes phréatiques contaminées par des hydrocarbures par injection sous pression de peroxyde d'hydrogène dans l'eau (**Code de bonnes pratiques 3, 2015**).

Exemple de site traité par Fenton :

Denver Dry Cleaners (**FRTR, 2004**), est un site pollué avec des concentrations en PCE et TCE élevées (15 - 20 mg/L). Le document contient peu d'information sur le site, on sait que la pollution se situe entre 3 et 4m de profondeur.

Le site est traité par Fenton, avec injection «direct push» effectuée en deux séries sur 244 points. Le rayon d'influence a été déterminé à l'aide d'un test pilote cité par **Atteia (2011)**.

2.1.2- Traitement in-situ par le permanganate

Le permanganate est un oxydant sélectif particulièrement réactif en présence de doubles liaisons. Une demande en oxydant du sol (DOS) supérieure à 2gr de permanganate/kg de sol humide est souvent considérée comme la limite supérieure pour garantir une efficacité économiquement acceptable du traitement (**Mahmoud, 2015**).

Grâce à sa rémanence dans le sol (jusqu'à quelques mois), le permanganate a la possibilité de migrer tant horizontalement que verticalement.

Il est injecté sous forme de solution de permanganate de potassium à des concentrations de 3 à 4% et de sodium à 30-40%.

Le permanganate oxyde sans difficultés les solvants chlorés, par contre, son efficacité est variable sur les BTEX (**Mahmoud, 2015**).

2.1.2-1 Cas des sols

Pour l'oxydation dans le sol, le permanganate de potassium forme des précipités dans les

réservoirs, conduites et puits d'injection quand il est employé à des concentrations supérieures à 4%. Il est particulièrement indiqué pour les sols de faible perméabilité (**Code de bonnes pratiques 3, 2015**).

2.1.2-2 Cas des nappes souterraines

Il peut former également des précipités lors de son injection dans une nappe d'eau souterraine de faible température, c'est pour cette raison qu'il faut tenir compte de la diminution de la solubilité avec la baisse de température (**Code de bonnes pratiques 3, 2015**).

Exemples de sites traités par le permanganate :

Sur le site de Portsmouth (**DOE, 2000**), l'injection de permanganate est effectuée par recirculation entre deux forages horizontaux, avec réinjection du permanganate qui n'a pas réagi. Les niveaux de concentration de TCE au départ sont très élevés (proche de la solubilité) avec présence de NAPL. Le traitement est effectué dans le cadre d'un projet de démonstration. L'épaisseur de la zone polluée est située entre 1 et 2m, la zone polluée est très bien identifiée (carottage tous les 30cm). Le test montre clairement des zones que le permanganate n'a pas atteintes, le rendement est calculé sur la zone influencée par le traitement cité par **Atteia (2011)**.

Le site de SunBelt (**ITRC, 2005**) présente une contamination au TCE principalement, qui est située à une profondeur non négligeable (20m), sur une épaisseur importante avec notamment 6m de présence possible de DNAPL. L'injection de permanganate est réalisée entre packers à plusieurs profondeurs qui ont été définies à partir de mesures des teneurs sur carotte. Une injection complémentaire est réalisée après la stabilisation des teneurs suivies après la 1^{ère} injection. Les quantités de permanganate injectées sont importantes (oxydant/polluant = 900).

2.1.3- Traitement in-situ par l'ozone

L'ozone O₃ est un oxydant gazeux, peu soluble dans l'eau ayant un pouvoir oxydant élevé. Il est peu stable, fortement corrosif, et se décompose rapidement en dioxygène (temps de demi-vie de 30 s dans les conditions normales de température et de pression). Il n'est donc pas possible de le stocker et il doit être produit sur le lieu d'utilisation à l'aide de générateurs soit à partir d'oxygène (la teneur maximale du mélange produit est de 8 à 10%) ou à partir d'air atmosphérique (la teneur maximale est de 1 à 2%) (**Touzé et al., 2005**).

Le procédé consiste donc à injecter un mélange d'air et d'ozone dans le sol ou la nappe souterraine par deep soil mixing ou par pseudo-landfarming (**BRGM, 2013**).

Les composés volatils présents dans la phase liquide se dirigent vers la phase gazeuse où ils sont oxydés par l'ozone présent.

Les réactions qui prennent place lors de l'application d'ozone sont complexes, soit par simple transfert d'électron soit via la formation de radicaux, que ce soit dans la phase aqueuse ou gazeuse du sol.

En conditions acides, c'est principalement l'oxydation directe qui prendra place, plus sélective de sorte

que tous les composés organiques ne pourront pas être détruits. En milieu neutre et basique, ce seront les réactions radicalaires qui prendront place (**Atteia, 2011**).

Les polluants traités par l’ozone sont les COHV insaturés et saturés, les BTEX, les chlorobenzènes, le MTBE, les phénols et les explosifs.

Le traitement est plus difficile avec les mono et dichlorométhane et les HAP et ne fonctionne pas bien avec les PCB, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et les pesticides (**Mahmoud, 2015**).

2.1.3.1- Cas des sols

L’utilisation de l’ozone, gaz toxique, présente certains risques : migration de l’ozone non utilisé et volatilisation des produits de la réaction en dehors du sol. De ce fait, la mise en œuvre d’un traitement, par injection d’ozone doit nécessairement être accompagnée d’un système d’extraction des vapeurs du sol.

En raison de son pouvoir oxydant, l’ozone peut être très corrosif pour les infrastructures enterrées (câbles, conduites, cuves, ...). Une distance minimale (5m) entre les infrastructures sensibles et les zones d’application de l’ozone doit être respectée (**Code de bonnes pratiques, 2015**).

2.1.3.2- Cas des nappes

La période de demi-vie de l’ozone dans l’eau souterraine est réduite (quelques 20 minutes) tandis qu’en phase gazeuse, cette demi-vie est de l’ordre de 3 jours (**Atteia, 2011**).

Exemples de sites traités par l’ozone :

Le site de Long-Beach (**ITRC, 2001**), peu documenté, est fortement contaminé par les HAP, avec notamment des concentrations de naphtalène dans l’eau de 20mg/L. Le traitement est effectué avec de l’ozone injecté à partir d’un forage horizontal et de 316 pointes d’injections verticales et des puits d’aspiration de vapeurs dans le site cité par **Atteia (2011)**.

Le site de Commerce City (**US-EPA, 1998**) cité par **Atteia, (2011)** est contaminé avec des BTEX et des hydrocarbures, les concentrations en BTEX pouvant atteindre plusieurs mg/L dans l’eau et plus dizaines de m/kg dans le sol. C’est une succession d’injections pulsées d’oxygène et d’ozone, dans des puits spécifiques (nombre inconnu).

2.1.4- Traitement in-situ par le persulfate

Le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) est utilisé dans le traitement des sols et des eaux en raison de sa réactivité contrôlable, de l’absence de sous-produits toxiques et de sa facilité de mise en œuvre. Il se présente sous forme de cristaux blancs et possède une forte solubilité dans l’eau (545g/l à 20°C). Le persulfate peut réagir par oxydoréduction ou par voie radicalaire. En effet, les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ présentent une grande stabilité dans le sol et les eaux. L’oxydation par le persulfate ne produit pas de chaleur et ne s’accompagne donc pas d’un dégagement de gaz toxiques.

Les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ peuvent être activés par la chaleur ou par un cation métallique tel que Fe^{2+} pou

générer des radicaux sulfates, très réactifs et capables de dégrader une très large gamme de contaminants organiques.

Le persulfate permet de traiter les COHV insaturés, les BTEX et les HAP.

Son action est plus limitée avec les chlorobenzènes, le MTBE, les phénols et les explosifs et il ne réagit pas avec les COHV saturés et les PCB. Les radicaux sulfates réagissent avec les COHV insaturés et saturés, les BTEX, HAP, le MTBE, les phénols, les chlorobenzènes (**Mahmoud, 2015**).

2.2- Traitement par oxydation chimique ex-situ

L'oxydation chimique de façon ex-situ est moins répandue. Il s'agit d'excaver les sols ou les nappes souterraines, de les insérer peu à peu dans un conteneur adapté. À l'intérieur du conteneur, les sols et nappes sont acheminés de l'entrée à la sortie par un système de spirale. Pendant ce temps (qui peut être réglé selon les concentrations de contaminants et l'imperméabilité des sols), les réactifs sont mélangés aux sols et/ou aux nappes dans le but d'entrer en contact avec les contaminants. Un mouvement de rotation favorise ce contact.

Les sols et nappes présents à la sortie sont par la suite échantillonnés afin de vérifier l'efficacité du traitement, puis remis en place dans l'enclave d'excavation. Cette solution est privilégiée principalement lorsque l'imperméabilité des sites ne permet pas le traitement in-situ (**Dufresne, 2013**).

2.2.1- Oxydation chimique ex-situ par Fenton

Les expériences ont principalement été menées en batch (réacteur fermé), mais parfois aussi en colonne (réacteur ouvert) (**Lemaire, 2011**).

2.2.1.1- Cas des sols

Les résultats de traitement de matrices solides contaminées par des HAP, par oxydation chimique, se sont avérés nettement plus contrastés. En effet, ces travaux ont démontré que son efficacité était très dépendante des propriétés physico-chimiques de la matrice à traiter (quantité et qualité de la matière organique, contenu minéral, porosité, etc.), de la disponibilité des HAP (sorption ou séquestration) et de la qualité de distribution des réactifs (système fermé agité / système ouvert non agité) (**Lemaire, 2011**).

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

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

système de traitement (**Lemaire, 2011**).

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

2.2.1.2- Cas des nappes

L'ensemble des études réalisées avec des échantillons d'eaux souterraines contaminées montre que l'oxydation chimique est capable de dégrader complètement les HAP avec tous les oxydants usuels, en quelques jours voire en quelques minutes seulement avec certains catalyseurs (**Lemaire, 2011**).

De nombreux travaux ont été effectués avec le peroxyde d'hydrogène et en particulier le réactif de Fenton (**Rivas, 2006**). Les quantités de peroxyde d'hydrogène utilisées étaient comprises entre 2 et 100 fois la demande stœchiométrique en oxydant. Le réactif de Fenton est très efficace à pH 3 (**Flotron et al., 2005a ; Flotron et al., 2005b**) cependant à pH naturel, proche de 7, la précipitation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} empêche son activation. C'est pourquoi, des travaux ont été réalisés afin de trouver des agents chélatants capable de maintenir le fer en solution sous une forme active (**Baldrian et al., 2005**). En parallèle, ils ont aussi testé des sels de cuivre ou de cobalt, couplés aux différents agents chélatants étudiés.

D'autres travaux ont cherché à activer différemment le peroxyde d'hydrogène et améliorer les cinétiques de dégradation des HAP. Par exemple, le couplage avec l'ozone ou des radiations UV (254nm) permet d'atteindre une dégradation complète des HAP en quelques minutes (**Beltran et al., 1996a, b ; Rivas et al., 2000**).

Enfin, les différents auteurs ont remarqué que les HAP n'étaient pas tous dégradés à la même vitesse bien que les radicaux hydroxyles, générés par la réaction, soient considérés comme non spécifiques (**Flotron et al., 2005a,b**).

Par exemple, le benzo(a)pyrène est plus vite dégradé que le fluoranthène et encore plus vite que benzo(b)fluoranthène. Le nombre de cycles aromatiques ou non aromatiques mais aussi leur agencement semblent influencer sur la vitesse de dégradation des HAP. Cela est cohérent avec le mécanisme d'attaque des radicaux hydroxyles par substitution aromatique électrophile (**Flotron et al.,**

2005a).

2.2.2- Traitement ex-situ par le permanganate

2.2.2.1- Cas des sols

Quelques études ont été menées avec le permanganate en réacteurs fermés et une suspension de terre selon un rapport massique eau/sol entre 2 et 3 (Tableau I-12).

La dégradation complète des HAP a pu être atteinte (40 à 100% d'abattement) avec une terre agricole contaminée au laboratoire, des doses raisonnables d'oxydant (0,5 à 2 fois la DSO) et une durée comprise entre 12 et 72 h (**De Souza et al., 2009**).

Ces travaux, menés suivant la méthode des plans d'expériences, ont démontré que le taux d'abattement augmentait significativement avec la dose d'oxydant et la durée du traitement.

Par ailleurs, les auteurs ont constaté que le pyrène (4 cycles) était plus récalcitrant que le phénanthrène (3 cycles). Ces résultats sont en désaccord avec ceux présentés par **Forsey (2010)** dans le cas d'eaux contaminées (**Forsey, 2004 ; Forsey et al., 2010**).

Ce phénomène est probablement dû à la plus forte sorption des HAP lourds sur la matière organique de la terre agricole. En effet, ils possèdent une plus grande affinité pour les phases lipophiles (Kow) et le carbone organique (Koc) que les HAP légers.

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

Enfin, des expériences ont été menées sur une terre anciennement contaminée (**Brown et al., 2003**). Avec des doses modérées d'oxydant (jusqu'à 4 fois la DSO), 10 à 70% des différents HAP sont dégradés après 30 min de traitement. Les résultats obtenus confirment une plus faible disponibilité des HAP liée au vieillissement de la pollution.

De plus, il existe une nette différence de stabilité entre des HAP qui peut être liée selon les auteurs à la structure des HAP (nombre de doubles liaisons « pure », de cycles aromatiques et de doubles liaisons « partagé »).

Leur structure détermine alors leur difficulté à être dégradé (stabilité) mais aussi leur disponibilité en raison de leur sorption ou séquestration plus ou moins intenses (affinité pour la matière organique, solubilité, encombrement stérique, diffusivité, etc.).

2.2.2.2- Cas des nappes

Les travaux de **Forsey (2004 ; 2010)** ont montré que le permanganate était capable de traiter complètement des eaux contaminées avec de nombreux HAP (naphtalène, phénanthrène, chrysène, pyrène, anthracène, acénaphène) et certains dérivés (carbazole, 1-methylnaphtalène, 2-methylnaphtalène) à température ambiante. Cependant, de fortes doses de permanganate ont été utilisées (entre 500 et 5000 fois la demande stœchiométrique). Le mécanisme d'action semble être une attaque aromatique électrophile et l'auteur a montré que la vitesse de dégradation augmentait avec le nombre de cycles en raison de la diminution de l'énergie des liaisons (abaissement de l'aromaticité) des cycles. La bonne corrélation entre le potentiel d'ionisation des HAP et leur vitesse de dégradation lui a permis de confirmer ce résultat.

2.2.3- Oxydation chimique ex-situ par le persulfate

2.2.3.1- Cas des sols

Quelques études ont été effectuées avec le persulfate pour traiter des échantillons contaminés par des HAP (**Nadim et al., 2006 ; Ferrarese et al., 2008 ; Andreottola et al., 2010 ; Gryzenia et al., 2009 ; Richardson et al., 2011**).

Les résultats sont très variables (0 à 100% d'abattement) en fonction du niveau de contamination (10 à 3000 mg kg⁻¹), du vieillissement, des propriétés de la matrice traitée (sol/sédiment), de la dose d'oxydant (0,5 à 50 fois la DSO) et du type de réacteur utilisé. Le persulfate a parfois été activé en augmentant la température (environ 40°C), en ajoutant du fer II couplé à un agent chélatant (EDTA) ou en le mélangeant avec du peroxyde d'hydrogène. La plupart des études ont été réalisées en réacteurs fermés agités sur des suspensions de sols ou sédiments contaminés. Elles conduisent aux mêmes conclusions qu'avec les deux oxydants précédents, en particulier la limitation de l'oxydation chimique par la faible disponibilité des HAP. Enfin, une étude menée en colonne a montré que les taux d'abattement obtenus étaient négligeables par rapport à ceux obtenus dans les mêmes conditions en batch avec agitation (50% d'abattement) (**Richardson et al., 2011**). Elle met en évidence le rôle majeur du mélange et donc de la qualité du contact entre l'oxydant et les polluants.

Par ailleurs, elle a montré que le persulfate, en quantité raisonnable (2 fois la DSO) est compatible avec un traitement ultérieur par biodégradation car son impact sur les fonctions biologiques du sol traité est élevé mais seulement temporaire.

2.2.3.1- Cas des nappes

Une étude a montré que le persulfate était capable de traiter complètement une eau contaminée avec du benzo(a)pyrène et du phénanthrène, sans que son activation soit nécessaire, après 6 jours de réaction (**Nadim et al., 2006**). Cependant, un très large excès de persulfate a été appliqué (environ 1800 la demande stœchiométrique en oxydant).

L'activation du persulfate par la température (40 °C) ou par du fer II, chélaté avec de l'EDTA, permet d'avoir une dégradation complète plus rapide (jusqu'à moins d'un jour), mais elle accélère et augmente la consommation du persulfate (**Nadim et al., 2006**).

Exemple de traitement à la fois du sol et de nappe souterraine :

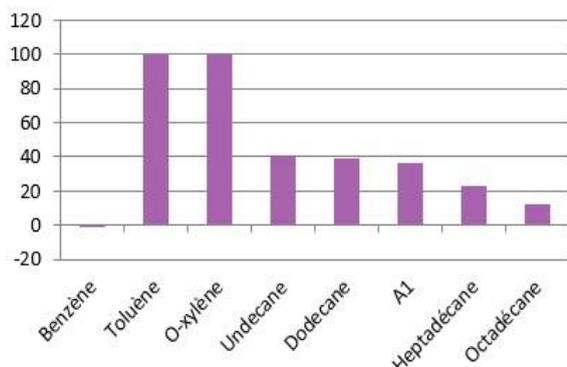
L'oxydation chimique d'une molécule récalcitrante, le dichlorobenzène, avec du persulfate thermiquement activé a été étudié dans un milieu aqueux et dans une suspension de sol (10% de solides totaux). L'utilisation du persulfate a été étudiée pour fournir des connaissances supplémentaires sur son utilisation dans l'assainissement des sols. Dans un milieu aqueux, une dégradation complète de dichlorobenzène a été observée à 50 et 60°C pendant un temps de réaction de 6 heures. Dans la boue de sol, une dégradation de 90% et 100% a été observée après 6 heures à 50 et 60°C, respectivement. À 40 ° C, la dégradation était de 64% en milieu aqueux et de 26% dans le sol. Dans les deux médias, l'énergie d'activation de la réaction était respectivement de 115 et 153 kJ / mol. Il est plus efficace d'augmenter la température d'activation dans la suspension de sol que dans un milieu aqueux (**Bougie, 2008**).

D'autres études expérimentales à l'échelle du laboratoire ont été effectuées par **Florie Jousse (2014)** sur un site contaminé par différents polluants (Benzène, Toluène, O-Xylène, Undecane, Dodecane, Heptadécane, Octadécane, Aromatique A1), et en utilisant les différents oxydants.

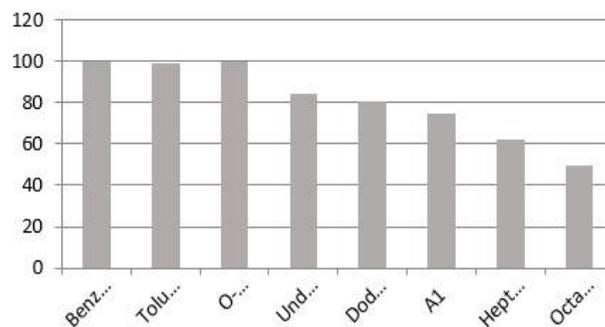
L'objectif de l'étude est de comparer entre l'efficacité des différents oxydants usuels (le permanganate, le peroxyde d'hydrogène, le persulfate et l'ozone) dans l'élimination des polluants.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 3-2

Le rendement d'élimination par oxydation
 Fer(II)
 par le permanganate sur 24h

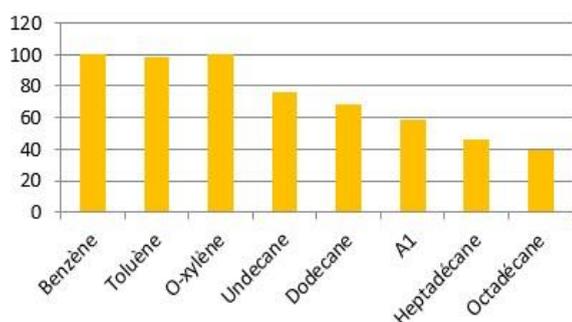


Avec le persulfate de sodium activé au



Avec Fenton sur 24h

jkk



Avec l'Ozone sur 24h

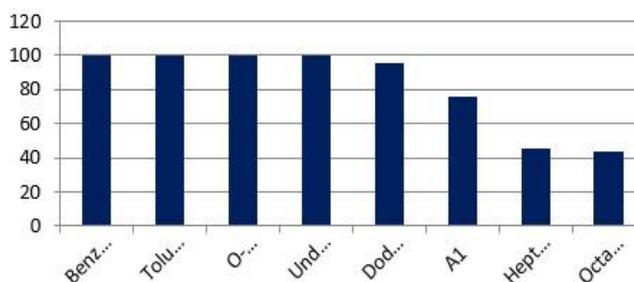


Figure 3-2 : Tests d'oxydation chimique en batch pour différents polluants par les oxydants usuels.

On remarque qu'avec le permanganate, le rendement d'élimination pour le benzène est pratiquement nul, et celui des Undecanes, Dodécanes, Heptadécanes, Octadécanes et Aromatiques A1 ne dépasse pas les 40%.

Par contre pour les autres oxydants, ils peuvent dégrader toutes les classes de composés organiques à des rendements élevés jusqu'à 100% dans le cas du benzène, toluène et O-xylène

3- Comparatif entre les différents oxydants

Tableau 3-2 : Caractéristiques sur l'utilisation des différents oxydants (BRGM, 2010 ; Touzé et al., 2005).

	Permanganate de potassium ou de sodium	Fenton	Ozone	Persulfate
Mécanisme réactionnel	Transfert d'électrons	Voie radicalaire	Transfert d'électrons et/ou voie radicalaire	Transferts d'électrons et/ou voie radicalaire
Cinétique	Rapide	Très rapide	Très rapide	rapide
Polluants récalcitrants	Acide trichloracétique, chloroforme, PCBs	CHCl ₃ , pesticides	Acide trichloracétique tétrachlorure, CHCl ₃ , pesticides, PCBs	PCBs
catalyseurs		Ions ferreux		Ions ferreux, H ₂ O ₂ , température élevée
Avantages	Peu couteux, temps de demi-vie long	Peu couteux, très efficace, active la biodégradation par rejet d'O ₂	Très efficace, active la biodégradation par rejet d'O ₂	Très efficace sur de longue durée de traitement, temps de demi-vie de l'oxydant long, Peu couteux
Inconvénients	Efficacité moyenne, possibilité de colmatage des sols par la production de MnO ₂	Installation sur site couteuse car produit dangereux, temps de demi-vie de l'oxydant très court	Prix à la tonne couteux, Installation couteuse, temps de demi-vie de l'oxydant très court	Forte concentration en ions sulfate altère la qualité des eaux
Prix Oxydants (€/tonne)	3000 à 4000	1500 à 2000	6000	2000 à 3000
Prix Oxydants (€/Batchs)	0,1	0,007	0,072	0,09

Il ressort de la comparaison des oxydants utilisés :

Le réactif de Fenton et l'Ozone sont des oxydants très efficaces, cependant leur installation sur site est difficile et leurs temps de demi-vie sont très courts.

Le Persulfate activé au Fer (II) offre de très bons rendements d'élimination sur des temps de traitement longs. Son installation sur site est plus simple.

Conclusion générale

Les sites contaminés, que ce soit par des activités industrielles, commerciales ou encore résidentielles, se comptent par milliers en Algérie et partout dans le monde. Toutefois, la décontamination des sols et nappes souterraines, ne se fait pas sans répercussions environnementales, économiques et sociales. Un jour, les centres d'enfouissement seront pleins, et l'état devra gérer les risques de contamination à long terme de ces endroits où la contamination a été emmagasinée aux dépens d'être traitée.

Les méthodes de traitement par oxydation chimique font appel à une ou des réactions chimiques pour détruire le polluant soit par transfert d'électrons ou par voie radicalaire. Le point clé est donc le contact entre le polluant et l'oxydant de façon in-situ avec injection des réactifs dans la zone de contamination (sol ou nappe) ou ex-situ en faisant appel à des réacteurs. Comme toutes les techniques de dépollution, l'oxydation chimique n'est ni bonne ni mauvaise, elle est adaptée ou non à une situation donnée. Comme on l'a vu, les critères de décision techniques vont reposer sur l'efficacité de la technique pour une situation donnée, la quantité d'oxydant requise qui dépend de la masse de polluant à abattre et de la demande naturelle en oxydant, et, par conséquent le coût et la durée. Il faut y adjoindre des critères d'acceptabilité du fait que c'est une technique mettant en jeu des produits chimiques impliquant un savoir-faire et une prise en compte très sérieuse de l'hygiène et de la sécurité.

L'avantage de cette technique, est qu'elle est un procédé destructif adapté aux composés récalcitrants et non assimilables par les micro-organismes. Elle peut être suivie par une biodégradation ou combinée à celle-ci.

Les oxydants les plus utilisés classés par ordre croissant d'efficacité d'après cette synthèse bibliographique sont : le réactif de Fenton, l'ozone, le persulfate activé et le permanganate.

Comme perspective et dans le but d'améliorer la remédiation des sites, l'ozone peut être combiné au réactif de Fenton.

En complément à l'oxydation, une autre technique est actuellement en train d'émerger, il s'agit de la réduction, qui consiste à réduire les polluants à l'aide de réducteurs chimiques, comme par exemple les nanoparticules de fer zérovalent. Il existe un certain nombre de considérations communes entre oxydation et réduction, notamment sur les questions de réactivité et de contact entre réactifs et polluants.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

A

ADEME, l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Demande naturelle en oxydant, 2009.

ADEME, l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, pollution des sites, 2017.

Albano, C, Effects of Gamma-Radiation in Polymer Blends in Composites with Micro and Nano Fillers and in Functionalized Polyolefins, *Rev, LatinAm. Metal. Mater*, 2010.

Andreottola, G., Bonomo, L., de Gioannis, G., Ferrarese, E., Muntoni, A., Poletini, A., Pomi, R., Saponaro, S, Lab-scale feasibility tests for sediment treatment using different physico-chemical techniques., *Journal of Soils and Sediments*, (2010) 10-142 DOI 10.1007/s11368-009-0150-5.

Atteia. O, Rapport scientifique, Retour d'expériences, Oxydation In-situ ISCO, Innovasol, 2011.

B

Baldrian, P., Cajthaml, T., Merhautová, V., Gabriel, J., Nerud, F., Stopka, P., Hrubý, M., Benes, M.J, Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide catalyzed by heterogeneous polymeric metal chelates., *Applied Catalysis, Journal of Environmental*, 59 (2005) 267–274.

Barriuso E., Calvet R., Schiavon M., Soulas G, Les pesticides et les polluants organiques des sols. Publié dans le Forum, *Le sol, un patrimoine menacé*, Paris, 1996.

BASIAS, Base de données de récolte et de conservation des anciens sites industriels abandonnés ou non, *Etat des lieux des anciens sites industriels*, 2012.

BASIAS, Base de données de récolte et de conservation des anciens sites industriels abandonnés ou non, *Observation statistique 2013*.

BASOI, Base données nationale de sites et sols pollués, *Observations et statistiques*, 2012.

Beltran, F.J., Ovejero, G., Rivas, J (a), Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water, UV radiation combined with hydrogen peroxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 883–890.

Benchmarking, Gérer les sites pollués et les déblais de chantier, *Benchmarking des techniques de gestion des sols pollués*. Publié dans la Fiches «Qualité Environnementale», 2009.

Bogan, B.W., Trbovic, V, Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity, *Journal of Hazardous Materials*, 100 (2003) 285-300.

Bouaziz Karime Ines, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Thèse de doctorat en génie des procédés et de l'environnement, l'université de Toulouse, 2014.

Références bibliographiques

Bougie S, Oxydation des isomères de dichlorobenzène à l'aide du persulfate de sodium soumis à une activation thermique, Thèse de maîtrise en génie de la construction, Université de Québec, 2008.

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières, oxydation chimique, 2013.

Brown R.A, In Situ Chemical Oxidation, Performance, Practice, and Pitfalls. Technology Transfer Workshop, San Antonio, Texas, 2003.

C

Cadrière F, Phytotechnologie appliquée aux sites pollués : La place de la phytoremédiation dans les techniques de dépollution des sols. ADEME, Journée technique nationale, Paris, 2012.

Carnicer Piedrafita et Maria-Victoria, La pollution ponctuelle des sols, le cas des stations de services dans la Région de Bruxelles-Capitale. Mémoire de maîtrise, Université Libre de Bruxelles, 2007.

Chen, G., Hoag, G.E., Chedda, P., Nadim, F., Woody, B.A., Dobbs, G.M, The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 89 (2001) 171-186.

Chen, W., Hou, L., Luo, X., Zhu, L, Effects of chemical oxidation on sorption and desorption of PAHs in typical Chinese soils, *Journal of Environmental Pollution*, 157 (2009) 1894-1903.

Code de bonne pratique 3, oxydation chimique in situ, Bruxelles Environnement, 2015.

Codlor, Généralités sur les sols pollués, publié dans codlor.com, 2012.

D

David Romain, Les 10 sites les plus pollués au monde, article en ligne, Lefigaro.fr, 2013.

Derenne, S., Largeau, C, A review of some important families of refractory macromolecules, Composition, origin and fate in soils and sediments, *Journal of Soil Science* 59 (2001) 539-545.

De Souza e Silva, P.T., da Silva, V.L., Neto, B.d.B., Simonnot, M.O, Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1269-1273.

Drouin Karin, Oxydation chimique - Peroxyde (Réactif de Fenton) - ex situ, publié dans le guide de l'orientation pour la sélection de technologies, 2009.

Dueso, N, Cadière, F, Traitement des sols pollués. Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances. France, Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), 2009.

Dufresne Myriam : Les technologies de traitement des sols contaminés : lesquelles sont durables, Essai présenté au centre universitaire de formation en environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement, Université de Sherbrooke, 2013.

Références bibliographiques

E

Ecosociosysteme, Pollutions diffuses dans les sols. Publié dans : ecosociosystemes.fr, 2012.

Ernst., Young, Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement des sols et des eaux souterraines en France, publié dans l'ADEME, 2012.

F

Ferrarese, E., Andreottola, G., Oprea, I.A, Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 128-139.

Flotron, V., Delteil, C., Bermond, A., Camel, V (a), Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sewage Sludges by Fenton's Reagent, *Journal of Environmental Chemistry*, (2005) 449-459.

Florie Jousse, Processus physico-chimiques à l'origine des différences d'efficacité des techniques de traitement de sols pollués aux hydrocarbures, Thèse de Doctorat en Sciences de la Terre, Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2016.

Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., Camel, V (b) : Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process, *Journal of Chemosphere*, 59 (2005) 1427-1437.

Forsey, S.P, In situ chemical oxidation of creosote/coal tar residuals, experimental and numerical investigation, Thèse de Doctorat en sciences de la terre, Université de Waterloo, 2004.

Forsey, S.P., Thomson, N.R., Barker, J.F, Oxidation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons by permanganate, *Journal of Chemosphere*, 79 (2010) 628-636.

G

Gallego J.L.R., Loredó J., Llamas J.F., Vazquez F., Sanchez J, Bioremediation of diesel contaminated soils, Evaluation of potential in-situ techniques by study of bacterial degradation, 2001, shared on National Center for Biotechnology Information, National Library of Medicine, USA.

Grandel. S., Dahmke. A, Partial source treatment by in-situ technologies - a review of limits, advantages and challenges, *Reactive Transport in Soil and Groundwater*, 2005.

Gryzenia, J., Cassidy, D., Hampton, D, Production and accumulation of surfactants during the chemical oxidation of PAH in soil, *Journal of Chemosphere*, 77 (2009) 540-545.

H

Huling, S.G., Pivetz, B.E, In-Situ Chemical Oxidation-US EPA Engineering issue, 2006.

I

ITRC, Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, second Edition, Interstate Technology & Regulatory Council, Washington, 2005.

Références bibliographiques

K

Kang, N., Hua, I, Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems, *Journal of Chemosphere*, 61(2005) 909-922.

L

Lemaire Julien, Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Thèse de Doctorat en Génie des procédés et des produits, Institut national polytechnique de Lorraine, 2011.

M

MDDEFP, Ministère du développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs, Les technologies de traitement des sols contaminés, 2002.

Mahmoud A.M, Réutilisation de fluides pour le traitement des sols contaminés par des hydrocarbures et des cations métalliques, Thèse de Doctorat en Chimie organique, Université de Franche-Comté, 2015.

N

Nadim, F., Huang, K.-C., Dahmani, A, Remediation of soil and ground water contaminated with PAH using heat and Fe(II)-EDTA catalyzed persulfate oxidation, *Journal of Water, Air, & Soil Pollution*, 6 (2006) 227-232.

O

Osgerby I.T, ISCO Technology Overview, Do You Really Understand the Chemistry, Contaminated Soils, Sediments and Water, Ed. Springer Vol. 10 (2006) 287-308.

R

Rivas, F.J, Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils, A short review of chemical oxidation based treatments. *Journal of Hazardous*, 138 (2006) 234-251.

Rivas, F.J., Beltrán, F.J., Acedo, B, Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification. *Journal of Hazardous Materials*, 75 (2000) 89-98.

Richardson, S.D., Lebron, B.L., Miller, C.T., Aitken, M.D, Recovery of phenanthrene degrading bacteria after simulated in situ persulfate oxidation in contaminated soil, *Journal of Environmental Science and Technology*, 45 (2011) 719–725.

S

Saada A., Colombano., Guerin V., Bataillard P, Rapport final de «Quelles techniques pour quels traitements», Analyse coûts –bénéfices, BRGM.fr, 2010.

Schmidt, J.T., Ahmad, M., Teel, A.L., Watts, R.J, Hydrogen peroxide stabilization in one-dimensional flow columns, *Journal of Contaminant Hydrology*, 126 (2011) 1–7

Siegrist R.L., Urynowicz M.A., West O.R., Crimi M.L., Lowe K.S, *Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate*, Ohio, Battelle Press, 2001.

Simonnot et Croze, Traitement des sols et nappes par oxydation chimique in situ, un article issu de : Procédés chimie - bio – agro opérations unitaires, Génie de la réaction chimique, publié en 2012, Techniques de l'ingénieur, J3983.

Sirven Jean-Baptiste, Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (libs). Thèse de Doctorat en Lasers et matière dense, l'université bordeaux 1, 2006.

Smith, B.A., Teel, A.L., Watts, R.J, Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent. *Journal of Contaminant Hydrology*, 85 (2006) 229-246.

T

Touzé S., Ignatiadis I., Saada A., Gaboriau H, État de l'art de la technologie de l'oxydation in situ, 2005, BRGM/RP-54096-FR, 60 p., 10 fig., 8 tabl.

V

Vella P.A., Veronda B, Third International Symposium on Chemical Oxidation of Trichloroethylene, A Comparison of Potassium Permanganate and Fenton's Reagent, Vanderbilt University, Nashville, Technomic Publishing, Lancaster, 1994.

W

Watts, R.J., Stanton, P.C., Howsawkung, J., Teel, A.L, Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide, *Journal of Water Research*, 36 (2002) 4283-4292.