

**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 vue de l'obtention du diplôme de master en Génie de l'Environnement

Thème

**Les procédés d'oxydation avancée dans le traitement des
sols**

BELHACHEMI Mohamed

Sous la direction de : Mme J. ARRAR MCA, Mme F. KIES MCB

Présenté(e) et soutenue publiquement le 16/06/2016 :

Composition du Jury :

Président de jury : Mr R. KERBACHI

Examineur : Mr A. NAMANE

Promotrice : Mme J. ARRAR

Co-promotrice : Mme F. KIES

Professeur, ENP

Maitre de conférences A, ENP

Maitre de conférences A, ENP

Maitre de conférences B, ENP

ENP 2016

ملخص:

يتم دمج عمليات الأكسدة المتقدمة في التنمية المستدامة نظرا لتأثيرها على البيئة والتكلفة. هي تقنيات واعدة لمعالجة التربة الملوثة بالمركبات العضوية المتعددة، المستمرة... مثل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات متعددة الحلقات وثنائي الفينيل متعدد الكلور والهيدروكربونات النفطية. يركز هذا العمل على دراسة مختلف عمليات الأكسدة المتقدمة وتطبيقاتها لمعالجة التربة الملوثة بالملوثات العضوية، سوف نركز على عمليات فنتون، المعالجة بالأوزون والضوئي غير المتجانسة. بصرف النظر عن تأثير الجرعة المؤكسدة كعامل مؤثر كبير، بعض المعلومات مثل خصائص الملوثات، وشدة الضوء، وخصائص التربة ودرجة الحموضة تؤثر على فعالية العلاج. وأضف، على سبيل المثال، يتم توثيق وكلاء (أمثال، المعالجة البيولوجية) ومناقشته.

الكلمات المفتاحية : عمليات الأكسدة المتقدمة، معالجة التربة العمليات فنتون، ، المعالجة بالأوزون

Abstract:

Advanced oxidation processes (POAs) are integrated in sustainable development because of their environmental impact and cost. These are viable technologies and promising for the remediation of soil contaminated by recalcitrant organic compounds, persistent... such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Polychlorinated biphenyls, (PCBs) and petroleum hydrocarbons. The objective of this work is to study of the different advanced oxidation processes and their applications for remediation of contaminated soils with organic pollutants. From POAs, we will focus on Fenton processes, ozonation and photocatalysis heterogeneous. Apart from the effect of chemical's dosage as a major influencing factor, certain information such as pollutant characteristics, light intensity, soil characteristics and pH affect the efficacy of treatment. The addition, for example, Agents chélatans on traditional POA and the combined use of POA with other techniques (eg, bioremediation) are also documented and discussed.

Keywords: advanced oxidation processes, soil remediation, Fenton processes photocatalyse TiO₂, ozonation.

Résumé

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) s'intègrent dans le développement durable du fait de leur impact environnemental et leur coût. Ce sont des technologies viables et prometteuses pour la remédiation des sols contaminés par les composés organiques récalcitrants, persistants,... tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les biphényles-polychlorés (PCB) et les hydrocarbures pétroliers. Ce travail a pour objet l'étude de différents procédés d'oxydation avancée et leurs applications pour la remédiation des sols pollués par les polluants organiques. Parmi les POAs, nous nous intéresserons aux procédés Fenton, l'ozonation et la photocatalyse hétérogène. En dehors de l'effet de la dose de l'oxydant en tant que facteur d'influence majeur, certaines informations tels les caractéristiques de polluants, l'intensité lumineuse, les caractéristiques du sol et le pH affectent l'efficacité du traitement. L'adjonction, par exemple, d'agents chélatans sur les POA traditionnels et l'utilisation combinée de POA avec d'autres techniques (par exemple, la bioremédiation) sont également documentées et discutées.

Mots clés : Procédés d'oxydation avancée, remédiation des sols, procédés Fenton, photocatalyse TiO₂, ozonation

Dédicaces

A mes très chères parents, à vous que je ne pourrais assez exprimer mon éternel amour, respect et gratitude. Pour votre amour, vos sacrifices, patiences et tendresse. Je vous dédie ce modeste travail en signe de remerciement pour votre aide précieuse, conseils et encouragement.

Que dieu tout puissant vous garde pour moi.

A mon frère Fayçal et ma petite sœur Romaiassa ;

A toute ma famille,

A tous mes amis,

A toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin

Mohamed

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement, ma promotrice Dr. J. ARRAR maître de conférences au département de Génie de l'environnement à l'E.N.P, pour son encadrement tout d'abord, sa patience, sa gentillesse, de ses conseils et de ses remarques avisés pour que ce travail puisse être mené à terme.

Toute ma gratitude s'adresse à Mlle. F .KIES maître de conférences au département de Génie chimique à l'E.N.P pour sa gentillesse, sa présence et son aide durant tout le long de mon étude.

Je remercie 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.

Mes remerciements les plus respectueux vont également à Mr A. NAMANE, docteur à l'ENP pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je ne saurais terminer, sans oublier de remercier mes parents, mes frères, mes amis et tous ceux qui m'ont encouragé et supporté tout au long de ce travail.

Sommaire

Liste des abréviations

Introduction.....8

Partie 1 : Procédés d'oxydation avancée

1. Procédés d'oxydation avancée.....	10
1.1. Procédés Fenton.....	11
1.1.1. Traitement par Fenton conventionnel et modifié.....	12
1.1.2. Traitement par Fenton like.....	12
1.1.3. Traitement Photo-Fenton.....	12
1.2. Procédé photocatalytique hétérogène (TiO ₂ /UV).....	13
1.3. Procédés d'ozonation.....	14
1.3.1. L'ozonation simple.....	14
1.3.2. Peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂).....	15
1.3.4. Photo-peroxonation O ₃ /H ₂ O ₂ /UV.....	15

Partie 2 : Application des POA dans le traitement des sols

2.1. POA pour la décontamination des sols pollués par les hydrocarbures pétroliers.....	17
2.2. POA pour la décontamination des sols pollués par les HAP.....	21
2.3. POA pour la décontamination des sols pollués par les PCB.....	28
Conclusion.....	31
Références bibliographiques.....	33

Liste des abréviations

AC : agent chélates.

CS : citrate de sodium.

EDTA : Acide éthylène diamine tétra-acétique.

Flu : fluorène.

Flut : fluoranthène.

HA : acide humique.

HAP: Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

IR : Infrarouge.

PCB : Polychlorobiphényle

POA : Procédés d'oxydation avancée.

Ph : phénanthrène.

TPH : Hydrocarbures Totaux

UV : ultra-violet.

Introduction générale

Le sol est une ressource non renouvelable qui joue un rôle clé dans le fonctionnement de la biosphère continentale et la dynamique des écosystèmes (Arrar, 2007).

De nos jours, les activités humaines engendrent une production de plus en plus importante de produits chimiques, potentiellement toxiques, pouvant être déversés accidentellement ou non dans l'environnement. Ainsi, les risques pour la santé publique et le bon fonctionnement des écosystèmes sont de plus en plus importants et préoccupants.

Les hydrocarbures et produits pétroliers ; polluants majoritaires des sites et sols ; d'origines multiples, (rejets accidentels ou intentionnels des activités de production de pétrole et autres activités industrielles, ruptures d'oléoducs,...) impliquent des risques significatifs à l'environnement qui doivent être minimisés (Nocentini et al., 2000).

La sélection de techniques appropriées pour la dépollution des milieux doit considérer l'impact de celles-ci sur la qualité du milieu mais également l'efficacité d'enlèvement des polluants. Cependant, selon la nature, la concentration et la biodégradabilité des polluants, les techniques de dépollution peuvent s'avérer inadaptées pour la remédiation ou la restauration du milieu (Boopathy, 2003).

Dans des décennies récentes, des technologies de remédiation différentes ont été développées pour éliminer efficacement les hydrocarbures réfractaires ou toxiques du sol et pallier aux limitations techniques de la remédiation.

Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) ont reçu beaucoup d'attention (Haddou, 2010). Ces procédés POAs, par la formation de radicaux extrêmement réactifs et non sélectifs tels que les radicaux hydroxyles apportent une solution efficace. Ils permettent

- d'augmenter la biodégradabilité de polluants persistants (POPs) (Rivas et al., 2006),
- l'oxydation partielle de molécules complexes et/ou réfractaires toxiques pour l'homme et pour l'environnement en composés plus simples, plus solubles et dans beaucoup de cas, la minéralisation des polluants.

En outre, Ces procédés réduisent considérablement les taux pollution, diminuent les temps de traitement et, par conséquent le coût (Sutton et al., 2011).

*Partie 1: Les procédés d'oxydation
avancée*

1. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée sont très attrayants pour la remédiation des sols et sites contaminés par les produits organiques persistants, ou réfractaires dans des délais très courts. Les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité extrême, et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques.

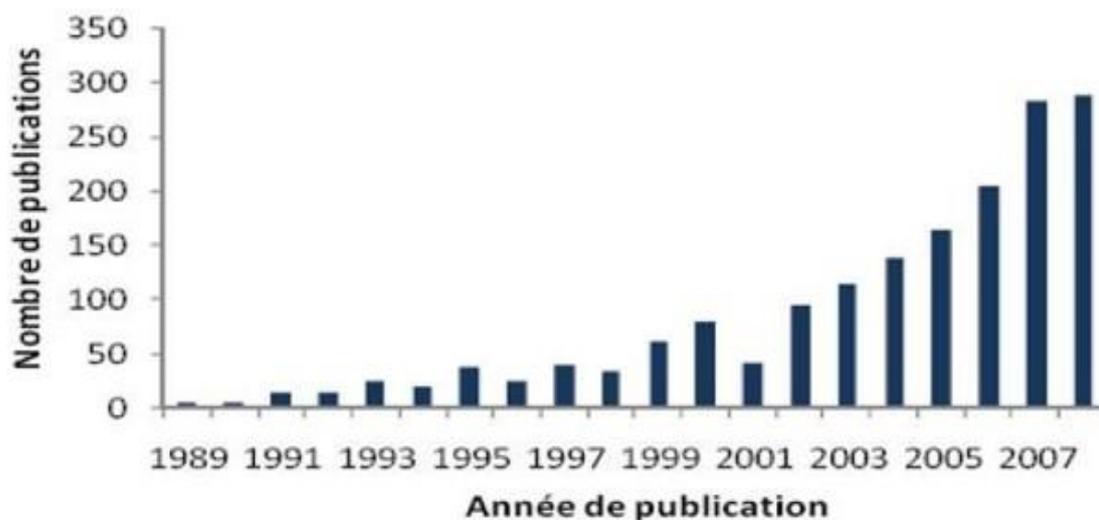


Figure1 : Nombre de travaux publiés sur les procédés d'oxydations avancée (Haddou,2010)

Ces 20 dernières années, comme l'illustre la Figure 1, de nombreux travaux de recherche se sont focalisés sur les procédés d'oxydation avancée (POAs).

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis en 1987 par Glaze et al, comme des procédés de traitement des eaux à température et pression ambiante, dans lesquels les composés organiques thermodynamiquement instables sont éliminés (Pera-Titus et al, 2004). Ces procédés, faisant appel à des intermédiaires radicalaires, en particulier les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$, sont très efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation (Benatti et al, 2006).

Le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$ à 25°C) est un oxydant très réactif dont le pouvoir oxydant est le plus élevé après celui du fluor. Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux (Crini et Badot, 2007).

Il est d'autre part relativement non sélectif, et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques. Dans le cas des alcènes et des composés aromatiques, les constantes de vitesse sont de l'ordre de 10^9 - $10^{10} \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ (Buxton et al, 1988 ; Haag et Yao, 1992). Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une dégradation par des oxydants plus classiques, tels que le peroxyde ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures.

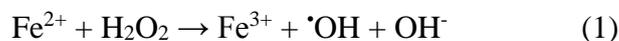
L'efficacité des procédés d'oxydation avancée dépend de nombreux paramètres tels la concentration en oxydant, l'intensité des rayons UV, le pH, la température, la composition du milieu, En effet, l'efficacité de l'oxydation radicalaire peut être réduite en raison de la consommation des OH[•] par des composés organiques et/ou inorganiques (Staehelin et Hoigné, 1982).

Parmi les procédés d'oxydation avancée producteurs de radicaux hydroxyles, nous citerons les procédés Fenton, les POAs basés sur la photolyse (i.e. UV, UV/H₂O₂), POA basés sur l'ozonation (i.e. O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV), POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (ex : TiO₂/UV) mais nous nous intéresserons en particulier aux procédés Fenton et la photocatalyse TiO₂ qui sont les plus utilisés dans le traitement des sols pollués.

1.1. Procédés Fenton

La réaction Fenton, a été développée pour le traitement des effluents industriels tels que les eaux contaminées par des composés organiques récalcitrants. Depuis environ une vingtaine d'années, la réaction Fenton, qui était à la base utilisée pour la décontamination des eaux, a été adaptée à la dépollution des sols (Lu et al, 2010 ; Nam et al., 2001).

En général, la réaction Fenton se fait en présence de peroxyde d'hydrogène et est catalysée par le fer présent dans le milieu sous forme ionique ou métallique pour générer le radical hydroxyle (•OH), extrêmement réactif (De Laat et al, 2004), responsable de l'oxydation des polluants. Le mécanisme de dégradation d'un polluant par la réaction de Fenton est complexe générant de nombreux intermédiaires réactionnels (Bielski et al., 1985 ; Buxton et al., 1988).



Le phénomène de piégeage des radicaux hydroxyles affecte l'efficacité des réactions de Fenton car, il limite la quantité des radicaux hydroxyles destinés à la minéralisation des polluants (Baldrian et al., 2005 ; Kang et Hua, 2005 ; Kang et al., 2006 ; Seol et Javandel, 2008). Ce phénomène est beaucoup plus accentué dans le cas d'un large excès du catalyseur ou du peroxyde d'hydrogène (Pignatello, 1992).

La présence d'ions inorganiques (Cl⁻, Br⁻, F⁻, SO₄²⁻ ou PO₄³⁻) dans le milieu réactionnel peut aussi inhiber la réaction de Fenton par piégeage des radicaux par des ions ou par complexation des espèces libres (Fe) et Fe(III) (Pignatello, 1992 ; Kiwi et al, 2000 ; De Laat et al, 2004).

Enfin, dans le cas où la réaction de Fenton est conduite jusqu'à l'étape ultime, les composés organiques sont transformés en dioxyde de carbone et en eau. Dans le cas d'une oxydation partielle, les sous-produits de dégradation sont biodégradables (Kajitvichyanukul, 2006).

L'efficacité des procédés de Fenton dépend de plusieurs facteurs dont le pH, la concentration en fer et en peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale des polluants et la température (Flotron, 2003)

On distingue plusieurs types de traitement Fenton, selon que le processus catalytique soit en milieu homogène (Fenton conventionnel et modifié) ou hétérogène (Fenton-like) (Gan et Ng, 2012).

1.1.1. Traitement par Fenton conventionnel et modifié

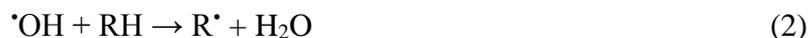
Les traitements par Fenton conventionnel et modifié sont tous deux basés sur une réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions Fe^{2+} , mais la différence entre les deux méthodes se situe principalement dans les conditions de pH du milieu réactionnel.

Le Fenton conventionnel est conduit dans un milieu très acide, le pH optimal se situant entre 2 et 3.

L'incompatibilité du Fenton conventionnel avec la présence de vie dans les eaux et sols (faune et flore), a conduit au Fenton modifié pour étendre son domaine d'application à des milieux presque neutres. Yap et al (2011) ont défini le traitement Fenton modifié comme tout processus catalytique homogène qui dévie de la réaction de Fenton classique.

Dans des conditions de pH neutre, le fer est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer induisant ainsi une faible activité catalytique. Les traitements par Fenton modifié comprennent à titre d'exemple l'addition d'agent chélate (AC) pour empêcher la précipitation de fer.

Lors de l'oxydation Fenton, le radical hydroxyle arrache un atome d'hydrogène d'un hydrocarbure aromatique pour former un radical organique pouvant réagir avec le peroxyde pour former plus de radicaux hydroxyles et propager ainsi le processus de Fenton selon Legrini et al., (1993).



1.1.2. Traitement par Fenton like

Pour pallier les inconvénients du procédé de Fenton homogène, certaines tentatives ont été faites pour développer des catalyseurs hétérogènes. Le traitement par Fenton-like est basé sur une réaction mettant en jeu du peroxyde d'hydrogène et des ions ferriques Fe^{3+} issus de catalyseurs hétérogènes (Gemeay et al., 2003; Letaief et al., 2003) qui peuvent être des oxydes de fer à des pH-neutre et encore des pH plus élevés (Neyens et Bayens, 2003). Ces oxydes sont soit des réactifs ajoutés au même titre que le peroxyde d'hydrogène, soit des oxydes naturellement présents dans le sol (Rivas, 2006) telles la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou encore la magnétite (Fe_3O_4).

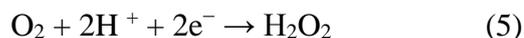
La décomposition du peroxyde d'hydrogène suit le même mécanisme dans le Fenton-like que celui postulé en homogène (Lin et Gurol, 1998).

1.1.3. Traitement Photo-Fenton

L'irradiation UV d'un système Fenton favorise la régénération du fer (II) à partir du fer (III) (Foil et al, 2003). C'est pourquoi, dans certains cas, le système de Fenton classique (i.e.

$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le fer(II) initial est remplacé par du fer(III) en quantités catalytiques.

Récemment, des procédés électrochimiques (souvent appelés électro-Fenton) ont été développés afin de générer le fer(II) et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu, selon les demi-réactions redox :



Ce procédé a l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. (Brillas et al, 1996 ; Oturan et al, 1999 ; Oturan et al. 2000 ; Ventura et al, 2002).

1.2. Procédé photocatalytique hétérogène (TiO_2/UV)

Les oxydes de titane sont utilisés dans une grande variété d'applications technologiques pour lesquelles les propriétés de surface jouent un rôle. L'oxyde de titane est utilisé dans la catalyse hétérogène, dans les cellules solaires pour la production de l'hydrogène et l'énergie électrique, mais aussi comme pigment blanc dans les peintures et les produits cosmétiques, comme un revêtement protecteur contre la corrosion, revêtement optique et il trouve une application dans les batteries à base de 'Li' et dans diverses autres applications, (Onal et al., 2006). On trouve le dioxyde de titane sous trois formes cristallines principales distinctes: le rutile, l'anatase et la brookite et plus rarement la variété bronze ($\text{TiO}_2\text{-B}$) (Sarantopoulos, 2007). Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'est jamais employée du fait de sa rareté. Thermodynamiquement, l'anatase et le rutile sont capables d'initier des réactions d'oxydation photocatalytique. Cependant, l'anatase a été identifié comme étant la variété la plus efficace des deux en photocatalyse, (Ku et al., 1996;).

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur, qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC). Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface (Zaviska et al., 2009). Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytiques, le dioxyde de titane (TiO_2) semble particulièrement bien adapté au traitement des sols, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photocatalytique. De plus, il s'agit d'un des rares semi-conducteurs possédant un gap d'énergie pouvant être compatible à celui fourni par les photons solaires ($E_{\text{TiO}} = 3,2\text{-}3,0\text{V}$), bien que la fraction d'énergie solaire absorbée soit de l'ordre de 6,0 % ($\text{UV} < 380 \text{ nm}$). Suite à l'irradiation du

semi-conducteur, les photo-trous formés peuvent oxyder directement le contaminant adsorbé ou alors oxyder les groupes hydroxyles à la surface de TiO_2 (Ti^{4+}OH) pour former des radicaux hydroxyles ($\text{Ti}^{4+}\text{OH}^\circ$). La dégradation de polluants peut ainsi s'effectuer directement à la surface du semi-conducteur ou indirectement en interagissant avec des radicaux hydroxyles. L'oxydation indirecte par les radicaux libres reste la voie de dégradation prédominante. De plus, si du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone est ajouté dans le réacteur, l'irradiation pourra servir également à la photolyse de ces oxydants et, ainsi, produire plus de radicaux hydroxyles. L'utilisation du catalyseur, lors du processus photocatalytique pour la décontamination des sols, peut s'effectuer sous forme dispersée. Présentant ainsi l'avantage d'une simplicité d'utilisation d'une surface spécifique importante. Il est à noter par ailleurs que lors du processus d'oxydation photochimique, les irradiations émises peuvent directement conduire à une transformation du polluant cible. Par exemple, l'hydrocarbure aromatique polycyclique (R) est d'abord photo-excité, lequel pourra par la suite réagir avec l'oxygène dissous et conduire à la formation de sous-produits (8).

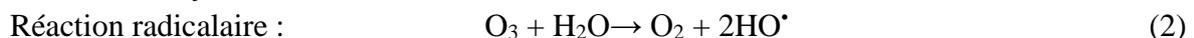
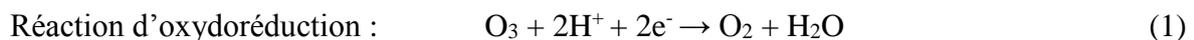


L'intérêt principal de la photocatalyse réside dans son efficacité à éliminer une large gamme de polluants dont les HAP. En outre, cette technique permet de transformer certains composés minéraux toxiques en composés moins toxiques (Zaouia, 2014).

1.3. Procédés d'ozonation

1.3.1. L'ozonation simple

L'oxydation par l'ozone se fait simultanément par échange d'électrons et par formation de radicaux hydroxyles HO° .

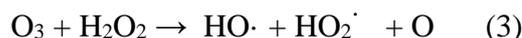


La dégradation des polluants organiques est plus rapide par oxydation avec les radicaux que par oxydation directe. De plus, la réaction libère de l'oxygène qui peut favoriser les processus de biodégradation aérobie. En outre, le flux gazeux engendré favorise la volatilisation des polluants volatils (ITRC,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

L'ozone dégrade les produits organiques par réaction très sélective et ne minéralise pas complètement les produits récalcitrants (Gong, et al., 2008). Les anions présents dans l'eau des nappes (ions carbonate en particulier) sont des pièges à radicaux et limitent son efficacité. L'association avec le peroxyde d'hydrogène (peroxone) (Huling et Pivetz, 2006) ou avec les radiations UV (Gong, et al., 2008) favorise la production des radicaux hydroxyles et augmente son efficacité. L'un des inconvénients de ce procédé de dépollution par ozonation et la destruction, par l'ozone, des microorganismes qui pourraient éventuellement participer à la biodégradation de ces polluants organiques (Rivas, 2006).

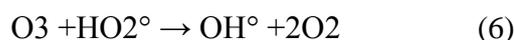
1.3.2. Peroxonation (O₃ / H₂O₂)

Le principe de ce procédé repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux hydroxyles. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule car le H₂O₂ a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone et produire ainsi beaucoup plus de radicaux hydroxyles selon l'équation (2), et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les HO• et le type de polluant (Hernandez et al, 2002).



1.3.3. O₃ / UV

L'ozone réagit très lentement avec beaucoup de polluants, (Reisz et Schmidt, 2003). Pour surpasser ses difficultés, on peut le coupler en utilisant les radiations UV. Ce procédé est utilisé depuis les années 1970. Tout d'abord, il y a photolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda \leq 315$ nm), pour donner un atome d'oxygène à l'état excité (Van Craeynest et al., 2004) :



L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées (Sauleda et Brillas, 2001).

1.3.4. Photo-peroxonation O₃/H₂O₂/UV

Dans ce système, l'irradiation à 254 nm permet à la fois la photolyse de H₂O₂ et de l'ozone.

Dans le système O₃/H₂O₂/UV, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H₂O₂.

L'ajout de H₂O₂ accélère la décomposition de l'ozone O₃, en milieu aqueux, en radicaux HO.. Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions: ozonation, photo décomposition directe et décomposition radicalaire. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration en H₂O₂ est élevée, mais ce procédé reste lui aussi limité par la faible solubilité de O₃

*Partie 2 : Application des POA
dans le traitement des sols*

Des travaux ont été réalisés sur le traitement des sols contaminés par les polluants organiques persistants en utilisant les procédés d'oxydation avancée. Les principaux POA utilisés sont le procédé Fenton, l'ozonation et la photo catalyse hétérogène.

2.1. POA pour la décontamination des sols pollués par les hydrocarbures pétroliers

De nos jours, la pollution par les hydrocarbures pétroliers est un problème majeur de l'environnement. Non seulement par leur toxicité, mais aussi par les importantes quantités libérées. Dans ces dernières années, plusieurs études ont été consacrées sur l'aptitude des POA de traiter les sols contaminés par les produits pétroliers, On peut citer :

Travaux de Lu et al. (2010)

Les auteurs ont étudié la remédiation d'un sol limoneux contaminé par des produits pétroliers à raison de 32,300 mg/kg par oxydation Fenton en présence des ion ferriques ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) et d'un agent chélatant : l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) pour assurer des taux de dégradation adéquats dans la gamme de pH de 6,0 à 9,0 (Xue et al., 2009). Des essais ont été réalisés dans réacteurs agités en batch à l'échelle de microcosmes (20g de sol) pour optimiser les conditions de la réaction de Fenton.

Le mélange (fer - EDTA) a été utilisé suivant un rapport molaire de 1:1 et le pH, du mélange a été ajusté à 6,0, 7,0, et 7,5, respectivement, avec de l'acide sulfurique dilué.

Le rapport molaire a été varié de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ entre 50:1 et 400: 1 en maintenant la teneur en peroxyde d'hydrogène constant et égal à 0,49 mol/kg de sol.

Cette étude a montré une diminution du rendement d'oxydation avec l'augmentation de la concentration en Fe^{3+} pour les trois pH étudiés. En effet, un excès de Fe^{3+} dans la solution peut entraîner une consommation improductive de radicaux hydroxyles. De plus, l'EDTA peut également consommer un certain nombre de radicaux hydroxyles, étant donné que les radicaux hydroxyles oxydent de manière non spécifique les composés organiques. Le taux d'enlèvement des hydrocarbures pétroliers dont HAP a atteint un maximum de pour les rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ de 150 (pH 6,0) et 200 (pH 7,0 et 7,5). Sous différentes conditions de pH les meilleurs résultats de la dégradation des TPH ont été obtenus à pH 7 avec le maximum d'élimination de 38.3% à un rapport molaire de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{3+}=200/1$.

Cette approche a permis l'utilisation de conditions de pH neutre évitant ainsi l'acidification du sol qui pourraient avoir un impact fortement négatif sur l'environnement en détruisant les organismes vivants présents dans le sol.

Travaux de Pongcharoen et al. (2012)

L'objectif de cette étude a été d'évaluer les conditions de traitement optimales du processus d'oxydation Fenton-like pour la remédiation des sols contaminés par des hydrocarbures pétroliers. Cette étude a permis d'évaluer certains facteurs qui influent sur l'efficacité d'élimination des hydrocarbures pétroliers, dont le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$, le pH et le temps de réaction. Des échantillons de sols, provenant de zones adjacents aux domaines agricoles (Thaïlande), ont été pollués avec du carburant 95 avec un rapport sol/benzène 95 de 1:1. Des échantillons de 10 g de sol ont été mélangés avec 20 mL d'eau distillée, 0,1 mL de

H₂O₂ et de la quantité nécessaire de catalyseur (Fe₂(SO₄)₃) pour faire varier le rapport molaire H₂O₂/Fe³⁺ de 50:1 à 400:1. Les hydrocarbures résiduels dans le sol, après traitement, ont été extraits par du toluène (12 mL) et la concentration totale en hydrocarbures pétroliers a été déterminée par Spectrophotomètre UV/VIS à 400 nm.

Ces analyses ont montré un maximum de dégradation (90%) pour un rapport H₂O₂/Fe³⁺ de 200:1 D'autres mélanges ont été réalisés avec le rapport molaire optimal (H₂O₂/Fe³⁺=200:1) ; mais en ajustant, cette fois-ci, le pH (à 2, 3, 4, 5, 6 et 7) avec 0,1M de HNO₃ ou 0,1M de NaOH. La meilleure dégradation a été observée pour un pH acide de 4. Pour un rapport H₂O₂/Fe³⁺ de 200:1 et un pH de 4, le maximum de dégradation des hydrocarbures pétroliers qui est de 96% a été atteint au bout de 12h. Cette étude a permis de montrer que la dégradation d'hydrocarbure pétroliers par Fenton-like est rapide et de mise en œuvre facile.

Travaux de Roberto et al. (2006)

Un nouveau procédé pour la remédiation des sols contaminés par les hydrocarbures a été proposé. Il s'agit d'utiliser un procédé Fenton avec l'application d'énergie ultrasonique. Il est prévu que l'application des ultrasons au système favorisera la formation de radicaux OH, facilitera la désorption de l'hydrocarbure à partir du sol, et permettra d'améliorer la minéralisation des polluants, une fois qu'il est dans la phase liquide. Les paramètres étudiés sont les concentrations de H₂O₂ et catalyseur, et l'application d'énergie ultrasonique. Le sol a été contaminé avec de Toluène et xylène. 40 g d'une solution aqueuse a été préparé par dissolution des ions métalliques de Fenton-like dans l'eau distillée, et une solution connue de H₂O₂ est ajoutée. Une fois la solution a été préparée, elle a été mécaniquement mélangée dans un bécher contenant 20 g de sol contaminé. Après une agitation le bécher a été placé à l'intérieur d'un bain à ultrason, puis l'énergie ultrasonore a été appliquée pendant 10 minutes avec une fréquence de 47 kHz et une intensité de 147 W.

Pour voir L'effet de la concentration de H₂O₂ un essai a été fait en absence de catalyseur et application d'énergie ultrasonique. Les résultats montrent que le toluène a été éliminé plus facilement que le xylène, sauf dans le cas où l'énergie ultrasonique a été appliquée seule sans ajout de H₂O₂. En absence de H₂O₂, 21% de toluène et 26% de xylène ont été éliminés. Cette élimination a été attribuée uniquement à la désorption des hydrocarbures dans le sol par l'application d'énergie ultrasonique due à la cavitation. L'ajout de H₂O₂ au système améliore les rendements d'élimination des hydrocarbures, ceci a été expliqué que le fer présent dans le sol peut catalyser la réaction.

D'autre part, des expériences en utilisant le FeSO₄ comme catalyseur à une concentration de 25 mM et des différentes concentrations de H₂O₂ ont été effectués sans application d'énergie ultrasonique. Sans H₂O₂ aucune élimination n'a été observée. Quand on ajoute le H₂O₂ au système, une certaine quantité de contaminants ont été éliminés à partir du sol et dans ce cas les xylènes ont été enlevés plus facile que les toluènes. L'augmentation de la concentration de H₂O₂ de 5 à 10 % en poids n'a pas amélioré l'élimination du toluène. En revanche l'élimination du xylène est passée de 13% à 21 %.

Les mêmes expériences en utilisant le FeSO_4 et différentes concentrations de H_2O_2 ont été refaites mais cette fois avec application d'énergie ultrasonique. Le toluène est éliminé facilement que le xylène et l'élimination des hydrocarbures a été augmentée avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 . En absence de H_2O_2 , 36% de toluène et 23% de xylène ont été éliminés à une concentration de H_2O_2 de 5% en poids, 96% et 81% de toluène et xylène respectivement ont été éliminés. L'augmentation de la concentration de H_2O_2 à 10% en poids n'a pas augmenté le rendement d'élimination.

Ces résultats montrent que l'application d'une énergie ultrasonique à un système Fenton-like augmente le taux d'élimination des hydrocarbures.

Travaux de Pardo et al. (2014)

Un sol contaminé par un mélange de biodiesel B20 (20% biodiesel, 80% diesel) a été traité par un procédé Fenton modifié avec ou sans ajout d'un agent chélatant. Toutes les expériences ont été réalisées sans ajustement du pH. Les réactifs étaient le peroxyde d'hydrogène comme oxydant ($400\text{-}4000\text{ mmol L}^{-1}$), l'ion ferrique comme catalyseur et le citrate de sodium comme agent chélatant. La pollution du sol a été effectuée en ajoutant une solution de contaminant (2 g/L dans le n-hexane) sur 1 Kg du sol propre pour atteindre 1000 et 10000mg/Kg de polluant dans le sol respectivement. L'objectif de cette étude est l'étude de la remédiation d'un sol pollué par le biodiesel en utilisant le procédé Fenton modifié avec un agent chélatant et le Fenton classique sans AC. L'effet de la concentration de H_2O_2 , le fer et le polluant sont les paramètres de suivi de cette étude. Le CS est utilisé comme AC.

Des échantillons de 5g de sol pollués ont été traités avec 10ml d'une solution aqueuse contenant les réactifs (H_2O_2 , fer et le citrate de sodium). Le diesel résiduel a été extrait avec hexane/ acétone (1/1) et l'analyse a été faite par chromatographie en phase gazeuse.

Pour le traitement du sol en utilisant les réactifs de Fenton sans ajout de l'agent chélatant, différentes expériences ont été réalisées en utilisant 2 différentes concentrations initiales de H_2O_2 (2 et 4 mol/l). La concentration initiale en fer a été fixée à 20 mmol/l . Les résultats obtenus montrent que le H_2O_2 a une courte durée de vie. Le pH est à peine influencé par la concentration en contaminant ou oxydant. Une légère augmentation du pH a été remarquée à la fin de la réaction. Le taux d'élimination de TPH se situait entre 69 et 75% pour le sol contaminé par 1000 mg kg^{-1} , tandis que les pourcentages d'élimination inférieurs (conversions de TPH entre 47 et 33%) étaient obtenus pour le sol avec 10.000 mg kg^{-1} de diesel.

L'augmentation de la dose d'oxydant de 2.000 à 4.000 mmol/l a produit une augmentation de l'élimination de TPH.

En raison de la courte durée de vie de l'oxydant observé en l'absence d'agent chélatant, trois expériences supplémentaires ont été effectuées en ajoutant 2000 mmol/l de H_2O_2 , 20 mmoles/l en Fe (III) et 50 mmoles de citrate de sodium, en conformité avec Vicente et al. (2011), dans lequel la même concentration d'agent chélateur a été utilisée, afin de prolonger la durée de vie de H_2O_2 . Les sols avec différentes concentrations diesel B20 (0 , 1000 et 10.000 mg kg^{-1}) ont été testés. Les résultats montrent après l'ajout de l'agent chélatant l'oxydant est stabilisé mais le

taux d'enlèvement diminue à cause de la concurrence des polluant et l'agent pour l'oxydant, et d'autre part des valeurs élevés du pH obtenus.

Travaux de Ershadi et al. (2010)

La réaction de Fenton est une oxydation avancée catalysée avec le fer ferreux [Fe^{2+}] (Souza e Silva et al., 2009). Au lieu des ions Fe^{2+} , la forme solide de fer (fer zéro valence, Fe^0) serait avantageuse car il pourrait s'attacher sur des sols stationnaires comme les matériaux de filtration sur sable, ensuite mobilisé et attaché à des grains dans des aquifères contaminés (Bergendahl, 2004). A cet effet, Ershadi et al. (2011) ont entrepris cette étude sur des sols prélevés près d'une raffinerie (Iran). Le sol prélevé à une profondeur de 10 à 30 cm a été pollué avec du pétrole brut à une concentration 5g.kg^{-1} de sol. Des échantillons de sol ont été mélangés avec de l'eau distillée, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le catalyseur (Fe^0) pour faire varier le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ de 20:1 à 200:1. Les concentrations des polluants, après traitement du sol, ont été déterminées par la mesure de la concentration résiduelle de H_2O_2 par la méthode iodométrique (Kang et al., 1999). Les essais montrent que le Fenton-like peut s'effectuer avec du fer zéro valence. De plus au bout de 4h de traitement, Une efficacité d'élimination minimum a été enregistrée pour un rapport de 195,88:1. Le rendement le plus élevé a été observé pour un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$ de 33,74:1 (avec 66,3% comme efficacité d'élimination).

Travaux de Hamerski et al. (1999)

Au cours des dernières années, il y a eu beaucoup de publications liées à l'application des semi-conducteurs comme photocatalyseurs, et l'énergie solaire comme un activateur du processus de dégradation des polluants organiques. Le dioxyde de titane peut être utilisé pur ou avec divers additifs.

L'objectif de ce travail était d'étudier l'utilisation d'un procédé photocatalytique activé avec la lumière du soleil pour la purification d'un sol contaminé par des produits dérivés du pétrole en utilisant du dioxyde de titane modifiée par le baryum, le potassium et le calcium.

Les expériences ont été menées que dans de bonnes conditions météorologiques (jour ensoleillé). Tous les échantillons ont été mélangés avec précision et humidifié avec de l'eau une fois par heure, pour créer les meilleures conditions pour le processus photocatalytique. Le temps total d'exposition des échantillons est élevé à 10, 20, 30 et 40 h. Après 10 heures, trois échantillons qui contenaient du catalyseur, ont été retirés du terrain d'exploitation. Après 40 h, l'échantillon qui contenait TiO_2 propre a été également supprimé. Tous les échantillons ont été placés dans un récipient en matière plastique avec couvercle et ont été fermés. Après cela, l'huile contenait dans les échantillons a été extrait par le CCl_4 . L'analyse quantitative des teneurs en huile a été réalisée par la méthode IR.

Les essais montrent que la décomposition des hydrocarbures au cours de rayonnement a été observée pour tous les échantillons avec le photocatalyseur. Le meilleur taux de décomposition de l'huile a été obtenu dans le cas du catalyseur modifié avec du $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Le degré de décomposition était à 37,6%. Les catalyseurs modifiés avec du KOH et $\text{Ba}(\text{OH})_2$

ont montré un degré de décomposition de l'huile inférieure à celle du catalyseur modifié avec de l'hydroxyde de calcium. De baryum et de potassium des catalyseurs décomposés 29,2% et 28,3% d'huile, respectivement. Les catalyseurs modifiés avec du KOH et le Ba(OH)₂ ont montré un taux de décomposition d'huile inférieur à celui du catalyseur modifié avec de l'hydroxyde de calcium. Les catalyseurs de Baryum et de potassium ont dégradé 29.2% et 28.3% d'huile respectivement. Tous les photocatalyseurs modifiés présentent un degré de décomposition du pétrole beaucoup plus élevé que le TiO₂ pur. Le dioxyde de titane présentait le plus faible degré de décomposition du pétrole (12,1%). Dans un souci de conditions expérimentales, le plus haut degré de décomposition de l'huile a été observé pendant les premières heures de l'expérience. On peut en conclure qu'il est causé par le fait que la réaction se produit uniquement à la surface, car les rayons du soleil ne peuvent pas pénétrer dans le sol. Cette étude montre la possibilité d'utiliser TiO₂ modifié pour la purification photo-catalytique du sol contaminé par de l'huile sous rayonnement solaire naturel pendant la période d'été.

L'optimisation de la quantité de photocatalyseur dans le sol purifié et la prolongation de la durée de l'expérience afin d'obtenir la décomposition complète de l'huile doit faire l'objet d'études ultérieures.

2.2. POA pour la décontamination des sols pollués par les HAP

En raison des caractéristiques hydrophobes et récalcitrantes, les HAP ont tendance à être adsorbé sur des particules solides et ces caractéristiques font que l'un des principaux polluants du sol. Comme la plupart des HAP sont non-volatiles et difficilement biodégradables, les méthodes classiques telles que l'extraction des vapeurs du sol et bioventing ne peuvent pas les supprimer efficacement.

Grâce à la puissante capacité d'oxydation, les POA reflètent progressivement leurs avantages dans l'élimination des HAP dans les sols contaminés. Parmi les études faites on trouve :

Travaux de Venny et al. (2012)

Les auteurs ont étudié la dégradation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide d'un traitement de Fenton modifié couplé avec un agent chélatant. Des échantillons de sol de surface non contaminés (de 0 à 10 cm) ont été prélevés de Selangor, Malaisie. Ces échantillons ont été séchés à l'air puis tamisés, la fraction inférieure à 2mm a été retenue pour l'étude. Les auteurs ont pollué artificiellement le sol (pH de 4,07 à 5,41) selon une méthode adaptée par Northcott et Jones (2000). Des HAP (Fluoranthène et Phénanthrène) dissout dans un solvant approprié sont mélangés au sol entraînant une pollution de l'ordre de 500 mg HAP.kg-1 de sol. Le traitement Fenton modifié a été réalisé dans une colonne en verre (940 cm³) équipée d'un système d'injection de H₂O₂ (dilué à 15%) pour se rapprocher le plus possible d'un traitement in-situ. Le traitement a été effectué sans ajustement de pH et à une température de 28°C. Pour initier la réaction de Fenton, H₂O₂ a été injecté suivi par le Fe³⁺ et un agent chélatant : le pyrophosphate de sodium (PS). Des prélèvements ont été effectués à 3, 13,5 ou 24 h. l'objectif étant d'optimiser les quatre paramètres suivants : H₂O₂/sol (0,05-0,1), Fe³⁺/sol (0-0,04), PS/sol (0-0,04) et le temps de réaction (3 à 24 h).

Les échantillons de sol prélevés, après traitement, ont été asséchés avec du sulfate de sodium anhydre, et les HAP extraits avec 140 mL de n-pentane durant 3h ont été analysés à par chromatographie en phase gazeuse. Dans le but d'évaluer l'efficacité du traitement de Fenton modifié en présence de fer chélaté, trois scénarios différents ont été comparés comprenant une expérience avec H₂O₂ seul ; avec H₂O₂ et Fe³⁺ et avec H₂O₂ et Fe³⁺ ainsi que PS. Au bout de 3 h de réaction, H₂O₂ seul a entraîné une dégradation allant de 40,40 à 61,42% des HAP. L'introduction de Fe³⁺ améliore la dégradation qui passe à 60,71-72,48 %. L'addition du chélatant PS, au système H₂O₂ et Fe³⁺, permet d'atteindre des taux de dégradation beaucoup plus élevés de l'ordre de 80,22 %. En revanche, l'ajout de PS au système H₂O₂ sans fer réduit considérablement l'élimination des HAP à 16,11 %. L'augmentation des temps de réaction, cependant, n'a pas nécessairement entraîné une influence positive sur l'efficacité d'élimination des HAP.

Travaux de Kulik et al. (2005)

Kulik et al. (2005) ont étudié l'oxydation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques récalcitrants (HAP) comme étape de prétraitement pour la biodégradation. Des échantillons de sols (sable et tourbe) ont été pollués avec de la créosote moyennant un solvant approprié (acétone). La créosote, provenant de l'industrie de traitement du bois (Finlande), est composée des sept HAP suivants : fluoranthène (Flut), phénanthrène (Ph), fluorène (Flu), pyrène (P), triphénylène (TPH), benzo (a) anthracène (B(a)A) et chrysène. Des essais de traitement par Fenton ont été effectués en mode batch. Des suspensions de sol (3 g de tourbe ou de 15 g de sable) et 100 mL de solution réactionnelle (eau distillée + H₂O₂ + Fe²⁺) ont été traitées, pendant 24 h, dans un réacteur cylindrique en verre sous agitation magnétique et sans ajustement de pH. Tout d'abord, le catalyseur FeSO₄ a été ajouté, puis les réactions ont été initiées par l'addition de H₂O₂ en trois injections successives (à 0, 4 et 8 heures de traitement). Le rapport H₂O₂/sol/ Fe²⁺ a été varié alors que le rapport molaire H₂O₂/Fe²⁺ a été fixé à 10:1, qui est le rapport optimal entre le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux pour ce type de sol (Tang et Huang, 1997 ; Goi et al., 2004). Le sol contaminé par la créosote a été également traité avec addition de peroxyde d'hydrogène seul. La réaction a été arrêtée par addition d'une solution aqueuse de sulfite de sodium (20%). Afin d'extraire les HAP résiduels des échantillons de sol traité, ces derniers ont été trempés (12h) dans 75mL d'un mélange hexane/acétone (à 20% vol. d'acétone) puis passer aux ultrasons (3min). Les concentrations des HAP résiduels ont été mesurées par chromatographie liquide à haute performance. Les procédés d'oxydation ont été conduits à un pH naturel du sol (sans ajustement du pH). Bien qu'un faible pH variant de 2 à 4 soit préférable pour faciliter la génération de radicaux (^oOH) dans les processus Fenton, le processus est possible à un pH neutre. En outre, des réactions de type Fenton à pH neutre ont été trouvées pour promouvoir une plus grande minéralisation des HAP que les mêmes réactions effectuées à des pH acides. Les auteurs ont montré que la dégradation des HAP dépendait du ratio en poids H₂O₂/sol, de l'ajout de catalyseur (ions ferreux) et de la matrice du sol des échantillons traités. En effet, l'augmentation du ratio H₂O₂/sol/Fe²⁺ de 0,043:1:0,007 à 0,172:1:0,028 accroît les rendements d'abattement des HAP de 73,5 à 88,5%.

Travaux de Valderama et al (2009)

Les auteurs ont étudié l'efficacité du traitement par oxydation, et la combinaison d'oxydation chimique et biologique pour la remédiation des sols contaminés par les HAP. Les doses optimales de réactifs étaient déterminées dans le procédé chimique et une étude cinétique a été réalisée afin d'évaluer l'effet d'un prétraitement chimique sur la biodégradation des HAP.

L'origine de la contamination est depuis 30-40 ans. Le sol pollué contient des quantités élevées de composés de HAP. Le sol a été tamisé pour une taille de particule de <2 mm. La concentration totale en HAP dans le sol était de 1203 mg kg⁻¹. Onze différents composés de HAP ont été détectés. La concentration totale de fer dans le sol était de 4 g kg⁻¹. Le pourcentage de matière organique était 1,5% en poids. L'humidité du sol était de 7,7%.

Des flacons de Borosilicate ont été utilisés comme réacteurs discontinus à l'échelle laboratoire. Les réacteurs ont été chargés avec 4 g du sol et 20 ml d'une solution aqueuse contenant du H₂O₂, sulfate de fer à différents concentrations. Le pH a été ajusté à 3 avec quelques gouttes d'acide sulfurique 0,5 M et on maintient le réacteur sous agitation magnétique vigoureuse. Le rapport molaire de H₂O₂: Fe a varié de 10: 1 à 234: 1. Les concentrations des HAP résiduels ont été mesurées par chromatographie liquide à haute performance. Pour le suivi de l'évolution de la cinétique, des expériences d'évolution cinétique ont été effectuées. L'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène était déterminée par titrage iodométrique d'échantillons liquides prélevés lors des expériences d'oxydation chimique à des intervalles de temps différents. Trois séries d'expériences ont été effectuées pour déterminer la dose optimale de réactifs dans la réaction de Fenton.

Le rendement maximal (80%) a été obtenu avec un rapport molaire H₂O₂ : Fer de 90 : 1. L'efficacité d'oxydation varie entre 50 et 80%, sauf pour une valeur de 36% qui a été réalisée sans ajout de fer. Ainsi, une partie du fer présent dans le sol agit comme un catalyseur dans la dégradation des H₂O₂. Toutefois, cette valeur plus faible indique que le H₂O₂ doit être catalysé par l'addition de Fe (II) comme il a été également signalé dans la littérature. Un pourcentage plus élevé d'oxydation a été obtenue avec moins de Fe (II).

Un excès de Fe (II) dans la solution peut entraîner une consommation non productive des radicaux hydroxyles. En même temps, un excès de H₂O₂ peut entraîner une consommation improductive de radicaux hydroxyles et l'oxydation serait inefficace.

L'efficacité de l'oxydation chimique des HAP dépend des propriétés physico-chimiques des HAP spécifiques et sur les caractéristiques du sol. Les HAP plus petits (3 anneaux) sont plus sensibles à l'oxydation chimique que les HAP de poids moléculaire élevé (4 et 5 anneaux), qui n'ont pas été effectivement supprimés.

Les résultats antérieurs ont démontré que l'un des inconvénients d'un traitement Fenton est l'instabilité du peroxyde d'hydrogène, en raison de l'interaction avec des composés inorganiques, tels que le fer et les oxyhydroxydes de manganèse, des catalyseurs ou des composés organiques, qui sont répandues dans la surface des sols. Cette instabilité peut réduire

considérablement la concentration de peroxyde d'hydrogène à moins qu'un composé stabilisant approprié est utilisé conjointement avec le peroxyde d'hydrogène. Les Phosphates et les silicates sont reconnus comme des stabilisants efficaces contre la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Le composé stabilisant utilisé dans cette étude était de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4). La présence du stabilisateur réduit nettement le taux de décomposition du H_2O_2 . L'augmentation de la stabilité peut être liée à l'inactivation des catalyseurs primaires, soit par des réactions de précipitation, soit par la conversion des complexes relativement inactifs. La décomposition du peroxyde d'hydrogène a été étudiée en utilisant une dose des réactifs (H_2O_2 : Fe) égale à 60: 1. Le pH a été ajusté à 3, cette condition a été utilisée au lieu de la valeur optimale (90: 1) afin d'éviter un excès de peroxyde d'hydrogène et une forte réaction exothermique. La détermination de la concentration de H_2O_2 résiduel dans la phase liquide a été effectuée à des intervalles de temps même de la réaction qui ont été utilisés dans les expériences d'oxydation. Ceci est pour déterminer la cinétique de la décomposition. L'application des modèles cinétiques d'ordre 0, 1 et 2 a montré que le model cinétique d'ordre 1 est le plus adapté pour décrire la décomposition du H_2O_2 .

L'élimination des HAP par une combinaison de pré-oxydation chimique et la biodégradation a démontré être dépendante de l'étape de pré-oxydation. Dans cette étude, le rapport optimal H_2O_2 : Fe est de 20:1. Une augmentation du peroxyde d'hydrogène dans l'étape de pré-oxydation, suivie de l'élimination biologique pauvre, a indiqué qu'un excès de H_2O_2 inhibe l'étape de biodégradation.

Travaux de Dong et al (2010)

Les auteurs ont étudié le traitement d'un sol contaminé par le pyrène par photocatalyse hétérogène utilisant le TiO_2 anatase. Les principaux facteurs qui influencent, tels que H_2O_2 , l'intensité lumineuse et les acides humiques (HA) étaient pris en considération.

Des échantillons de sol de surface (0-10 cm) ont été collectés à partir de la Station écologique de Shenyang, Institut d'écologie appliquée, académie chinoise des sciences. Les échantillons de sol ont été stérilisés par immersion dans une solution de NaN_3 pendant environ 48 heures, puis séché dans un four à 105 °C. Après séchage, les échantillons ont été passés à travers un tamis de 1 mm. Les échantillons de sol ont été tamisés ensuite stockés dans une chambre noire avant l'utilisation.

Pour les expériences individuelles, les échantillons de sol ont été traités avec une solution méthanolique de pyrène, on mélange soigneusement, puis séché à l'air pour évaporer le méthanol. La concentration de pyrène dans les échantillons de sol résultante a été 40 ppm. Les expériences de photolyse ont été menées dans une chambre de photo dégradation avec des lampes UV fixés à la partie supérieure et séparés par 60 mm. Les lampes UV 20W, Modèle ont une longueur d'onde de 253,7 nm. Des boîtes de Petri contenant des échantillons de 5 g du sol ont été placées sur les étagères pour l'irradiation UV. La température dans la chambre a été maintenue constante à 25 °C. Les échantillons de sol ont été prélevés à des intervalles de 5 h des boîtes Petri exposées aux irradiations UV de lumière. Les échantillons obtenus ont étéensemencés avec TiO_2 anatase d'une manière similaire à la méthode décrite par Higarashi et

Jardim. La charge du catalyseur a été préparée en ajoutant la quantité désirée de TiO_2 au sol contaminé. L'effet de H_2O_2 sur la dégradation photocatalytique a été étudié en utilisant une quantité de H_2O_2 dans les échantillons de sol en la présence de 2% en poids de TiO_2 . Le nombre différent de lampes UV a été ajustée en conséquence pour modifier l'intensité lumineuse. Trois différents niveaux d'intensité lumineuse ont été obtenus correspondant à trois différents nombres de UV lampes, respectivement. L'effet des acides humiques sur la dégradation du pyrène a également examiné. Dix grammes d'AH a été dissous dans une solution 0,1 M NaOH, dilué avec 1000 ml d'eau distillée comme solution de stockage. Différent doses de la solution d'AH ont été ajoutés au sol contaminé (0, 10, 20, 30 et 40 mg kg⁻¹, respectivement). Après avoir été séchés à l'air, les échantillons de sol ont été mélangés avec 2% en poids de TiO_2 .

Les résultats montrent que La dégradation photocatalytique de pyrène en présence du TiO_2 anatase sur les surfaces du sol sous irradiation de lumière UV suit un modèle cinétique de pseudo-premier ordre. La dégradation photocatalytique du pyrène a été renforcée en augmentant la dose de TiO_2 de 0 à 4% en poids. L'augmentation de la concentration de H_2O_2 , de HA et l'intensité de l'irradiation a accéléré la dégradation photocatalytique du pyrène en présence de TiO_2 anatase sur la surface du sol. La plus forte dégradation atteint du pyrène sur la surface du sol était de $43,5 \pm 1,1\%$.

Travaux d'OMahony et al (2006)

Le but de cette étude est d'étudier le potentiel et les limites d'utilisation de l'ozone comme une méthode de remédiation des sols pollués par les HAP (phénanthrène). Les paramètres étudiés sont l'effet de la teneur en eau et les propriétés physiques du sol sur l'enlèvement de phénanthrène, ainsi l'effet de la concentration d'ozone et la durée d'exposition.

Le sol a été séché à l'air pour 3- 4jours puis tamisé à 2 mm. Le taux de pollution est de 200mg/ Kg sol. L'ozone a été généré à partir de l'air par décharge électrique dans un générateur d'ozone et passé à travers un tube en Téflon à un débitmètre et ensuite dans la chambre d'ozone. Les bassins de verre contenant le sol ont été placés dans la chambre et le couvercle de la chambre était fermé. Le temps a commencé une fois que la concentration d'ozone était stabilisée au niveau requis. Les échantillons de sol ont été mélangés toutes les 2 h au cours de la période d'exposition de 6 h, et la concentration d'ozone a été de nouveau stabilisée après que la chambre a été fermée. Les concentrations d'ozone ont été suivies régulièrement (habituellement toutes les 30 min). L'ozone en excès provenant du générateur a été évacué dans une hotte. Les chambres ont été placées dans une pièce à température constante à 13 °C et maintenus dans l'obscurité.

Tout d'abord, l'effet de la teneur en eau du sol sur l'efficacité de l'élimination des HAP par l'ozone a été étudié. Deux sols ont été choisi l'un est sableux, et l'autre est un sol argileux, pollués par le phénanthrène à 200 mg/ Kg, l'eau distillée est ajouté pour donner une capacité de rétention de l'eau de 20ou 50 %. Des échantillons de sols séchés à l'air ont était analysés. Les échantillons de sol ont été exposés à l'ozone à 20 ppm pendant 6 h avec des échantillons témoins exposés à l'air. Les résultats montrent que le plus haut taux d'abattelements des HAP est

obtenu pour les sols sablonneux séchés à l'air. De ces résultats, il est clair que la teneur en eau du sol affecte l'ozonation du phénanthrène, Goi et Trapido (2004) ont récemment fait état d'une diminution de l'élimination des HAP en présence d'eau.

L'élimination du phénanthrène par l'ozone a également été affectée par les propriétés physiques des sols. Les sols séchés à l'air ont été mélangés avec 200 mg/ kg de phénanthrène et exposés à 20 ppm d'ozone pendant 6 h. Les résultats indiquent que la teneur en argile du sol affecte les niveaux d'élimination de phénanthrène par ozonation, avec des niveaux plus élevés de phénanthrène restants après le traitement dans les sols argileux. Les plus hauts niveaux de l'enlèvement de phénanthrène ont été atteints dans les sols sableux.

L'effet de la concentration d'ozone et la durée de l'exposition sur l'enlèvement du phénanthrène a ensuite été étudié. Les sols séchés à l'air ont été mélangés avec 200 mg / kg du phénanthrène et ensuite exposées à différentes concentrations d'ozone pendant 6 h. Pour les expériences de durée, le sol a été exposé à 10 ppm d'ozone pendant 6 h et 24 h respectivement. Les niveaux de 1 ppm d'ozone pendant 6 h ont eu peu d'effet dans les deux sols avec une plus grande élimination du phénanthrène observé que les niveaux d'ozone ont augmenté. Dans le sol sableux, 5 ppm et 10 ppm d'ozone ont été aussi efficaces, mais dans le sol argileux aucune élimination notable n'a été observée lors de l'exposition à 5 ppm d'ozone. Ceci est probablement dû aux plus grands espaces de pores dans les sols sableux et l'effet probable que cela peut avoir sur la circulation de l'ozone gazeux dans ces sols comme indiqué précédemment. Dans les deux sols 20 ppm a été le plus efficace, avec un maximum de 85% et 75% d'élimination réalisés dans le sol sableux et le sol argileux, respectivement. En augmentant le temps d'exposition de 6 à 24 h un niveau accru d'élimination du phénanthrène à 10 ppm d'ozone dans les deux sols a été observée.

Travaux de Stehr et al. (2001)

Les auteurs ont étudié l'ozonation comme pré-traitement d'un sol contaminé en vue d'une biodégradation ultérieure. Pour s'affranchir d'un effet possible des substances humiques, ils ont réalisé leur étude sur du sable dopé avec du phénanthrène (500-700 mg.kg-1). En l'absence d'un pré-traitement par ozonation, 90% du phénanthrène sont dégradés par les microorganismes après 24 h d'incubation et après 48 h, tout le phénanthrène est dégradé. Le pré-traitement par ozonation inhibe la dégradation (seulement 75 à 80% de dégradation après 48 h d'incubation), et la totalité du phénanthrène n'est dégradée qu'après 4 jours. Ceci peut s'expliquer, soit par une inadaptation des microorganismes aux sous produits d'oxydation, soit à la toxicité de certains de ces sous-produits formés. Quoiqu'il en soit, cette étude semble montrer que, en raison d'une consommation en ozone élevée et de l'inefficacité de la réaction, l'ozonation directe d'une matrice solide n'est pas applicable comme étape de pré-traitement avant la réhabilitation par un traitement biologique.

Travaux de Lee et Hosomi (2001)

Les auteurs ont dans une première étude testé le réactif de Fenton directement en présence du sol, en ayant au préalable agité ce sol avec de l'éthanol pendant 24 h. Pour cela ils ont utilisé un sol simulé (particules d'andosol) dopé avec du benzo[a]anthracène (à

500 mg.kg⁻¹). Par comparaison avec un pré-traitement à l'eau, ou avec une solution de surfactant (dodécylsulfate de sodium 10⁻² mol.L⁻¹), seul le pré-traitement à l'éthanol (1 ml par g de sol) permet de rendre le polluant disponible en le désorbant, et celui-ci est ensuite efficacement (à 97%) dégradé par le réactif de Fenton. Ils ont de plus mis en évidence l'avantage d'associer l'oxydation chimique à une biodégradation, en raison de la formation par oxydation de composés plus biodégradables que la molécule mère. Ce type de traitement a ensuite été appliqué à des échantillons réels. Ainsi, les HAP ont pu être extraits d'un sol industriel très contaminé (29-105 mg.kg⁻¹), provenant d'une raffinerie de pétrole, par lavage à l'éthanol (agitation pendant 24 h), et dégradés ensuite dans cette solution par oxydation avec le réactif de Fenton (Lee et al., 2002). Plusieurs concentrations en réactifs ont été testées. Les meilleurs résultats sont obtenus avec 47% d'éthanol, 3,4 mol.L⁻¹ de peroxyde d'hydrogène et 0,094 mol.L⁻¹ d'ions ferreux. Dans ces conditions, 73% du benzo[b]fluoranthène sont dégradés, 98% du benzo[k]fluoranthène, 99% du benzo[a]pyrène et plus de 99% du dibenzo[a,h]anthracène. L'effet sur l'élimination des HAP des réactifs ajoutés suit l'ordre : éthanol > H₂O₂ > Fe²⁺. En effet, les HAP solubilisés réagissent plus facilement que les HAP adsorbés et la quantité de radicaux hydroxyles générés est en général proportionnelle à la quantité de peroxyde d'hydrogène ajouté. Excepté le benzo[b]fluoranthène, l'oxydation par le réactif de Fenton des HAP étudiés en présence d'éthanol suit une loi cinétique du pseudo-premier ordre. Le benzo[b]fluoranthène et le benzo[k]fluoranthène ont la même masse moléculaire et sont tous les deux composés de 4 cycles benzéniques et un cycle à 5 carbones. Leur différence de réactivité provient donc de leur différence de structure, le benzo[b]fluoranthène étant plus en amas et le benzo[k]fluoranthène étant plus linéaire. Il est intéressant de noter que le benzo[b]fluoranthène est presque 5 fois mieux dégradé dans la suspension sol/éthanol (73%) que dans l'éthanol seul (15%), de même que le benzo[k]fluoranthène (amélioration de la dégradation d'un facteur 1,3). Il est possible que cela soit dû à la matière organique du sol (i.e. acides humiques et fulviques), celle-ci pouvant dans certains cas favoriser les réactions radicalaires.

Travaux de Martens et Frankenberger (1995)

Martens et Frankenberger ont appliqué le réactif de Fenton (H₂O₂ à 1,4 mol.L⁻¹ et Fe²⁺ à 5x10⁻² mol.L⁻¹) sans modification du pH à un sol (pH 7) dopé avec 40 mg.L⁻¹ de HAP, préalablement contaminé par du pétrole brut, et ayant une population microbienne native capable de minéraliser des composés comme les HAP. L'ajout du réactif de Fenton diminue dans un premier temps les populations bactériennes et fongiques du sol, mais elles vont récupérer sur une période de 5 à 10 jours. Après 56 jours d'incubation, la minéralisation du benzo[a]pyrène est 8,5 fois plus élevée en présence du réactif de Fenton que sans. Par contre, aucune minéralisation du fluoranthène n'a été observée. Le pH du sol baisse un peu après ajout du réactif de Fenton mais la variation de pH est négligeable pendant la période d'incubation. Des expériences similaires sur le sol non dopé montrent une disparition de 38% du fluoranthène après 7 jours de traitement avec le réactif de Fenton. D'autre part, le pré-traitement (agitation pendant 3 h) avec une solution de surfactant (dodécylsulfate de sodium à 10⁻² mol.L⁻¹, soit 10 fois la concentration micellaire critique) avant ajout du réactif de Fenton améliore considérablement le rendement de disparition et diminue la durée de traitement (24 h au lieu

de 7 jours). Si les concentrations en réactif de Fenton sont doublées en présence de surfactant, une disparition de 83% du fluoranthène est obtenue. Leurs résultats suggèrent également que le caractère hydrophobe et l'adsorption des HAP sur le sol limitent leurs vitesses de dégradation (log Kow et log Koc influençant significativement la dégradation des HAP par le réactif de Fenton).

2.3. POA pour la décontamination des sols pollués par les PCB

Les PCB sont des polluants toxiques et persistants. Leur extrême persistance dans l'environnement présente un grand risque dans l'environnement. Par conséquent, les POA sont nécessaires pour détruire les PCB.

Des études ont été faites récemment en utilisant les procédés Fenton, 98 % des PCB ont été éliminés après 3 jours (Quiroga et al, 2009). En laboratoire, des taux de dégradation jusqu'à 53% des PCB ont été obtenus dans la première demi-heure, et le retrait d'environ 94% dans les 24 heures. Ceci est probablement affectée par le taux de génération \bullet OH, qui a été trouvée en diminuant avec le temps (Riaza-Frutos et al, 2007). Afin d'améliorer l'efficacité du traitement, l'oxydation Fenton modifiée et le photo-Fenton ont été étudiés. Les résultats des études sur l'oxydation photo-Fenton des PCB avec la lumière UV (254 nm) montrent que le taux d'élimination des en 30 minutes a augmenté à 98% d'une valeur de 53% obtenue sans lumière UV (Quiroga et al, 2009). Dans une autre expérience, 100% d'élimination des PCB a été atteint en utilisant le procédé photo-Fenton, et pas de résidus dangereux a été détecté (Riaza-Frutos et al, 2007). L'utilisation de H_2O_2 catalysé a également été évaluée, selon la réaction de Fenton traditionnelle, le H_2O_2 dilué a été lentement ajouté au système pour générer les radicaux \bullet OH. Certains chercheurs (Riaza-Frutos et al, 2007) ont montré que le degré de dégradation est également dépendant du degré de chloration, ils ont constaté que la vitesse d'oxydation augmente à mesure que la teneur en atomes de chlore diminue. Cette dépendance du degré de chloration est due au fait que l'oxydation a lieu par l'addition d'un groupe hydroxyle en une position non-halogénés, générant ainsi des espèces ayant une plus grande réactivité.

Lindsey et al (2003) ont montré que, en présence de cyclodextrine, l'efficacité de la dégradation des PCB est significatif accrue. Les cyclodextrines sont capables d'améliorer l'efficacité du traitement de Fenton par complexation simultanée de Fe^{2+} et les PCB.

Le réaction de Fenton a généralement besoin d'un pH faible (généralement autour de 3) afin de maintenir la solubilité du fer ionique et d'empêcher la formation d'hydroxydes et d'oxydes de fer, néanmoins, d'utiliser des stabilisants (agents chélatants) dans des conditions de pH supérieures (Lindsey et al, 2003).. Par exemple, à l'aide de cyclodextrine comme agent chélatant, des expériences réalisées à pH naturel (pH = 6,3) ont donné une élimination des PCB similaire à l'expérience réalisée à un pH de 3 sans cyclodextrine (Lindsey et al, 2003).

L'étude de la dégradation photocatalytique des PCB dans les sols contaminés par le TiO_2 était tout d'abord rapporté par Chiarenzelli et al(1995). Ils ont trouvé un traitement photocatalytique directe peut être une technologie de remédiation viable pour les PCB moins

chlorés qui sont plus actifs et mobiles, plus de 80% d'entre eux ont été éliminés après 24 h d'irradiation sans prétraitement.

Toutefois, lorsque les PCB fortement chlorés sont présents, la libération de PCB à partir des sols âgés contaminés sera la procédure essentielle à la photodégradation. Pour vaincre ce problème, la dégradation photocatalytique avec des tensioactifs ajoutés a été étudiée. Dans ces procédés, les agents tensioactifs ont été utilisés comme agents de solubilisation pour désorber les PCB dans les sols âgés, il est facile pour la dégradation photocatalytique suivie. Les résultats ont montré que les BPC dans le sol d'âge peuvent être efficacement photodégradés (Chu et al, 2005).

Comme cela a été rapporté par plusieurs auteurs, le lavage des sols et la dégradation photocatalytique TiO_2 est une autre alternative viable. Par exemple, l'éther a été prouvé être un bon solvant d'extraction, car il a soutenu la faisabilité des deux lavages des sols et de la dégradation photocatalytique. Cependant, les solvants d'extraction, comme les cyclodextrines sont indésirables car ils sont susceptibles d'améliorer la stabilité des PCB et de protéger les PCB de la dégradation photocatalytique (Zhu et al, 2012).

La teneur en matière organique a été trouvée très importante pour l'oxydation photocatalytique. Il est connu depuis longtemps que la matière organique dans les sols peut inhiber les réactions en chaîne par radicaux libres (Zhu et al, 2012). D'autre part, la désorption des molécules de PCB dans la solution est plus facile pour les sols à faible teneur en matières organiques en raison du fait que la matière organique contient une fraction importante des sites d'adsorption. Il a été observé que la charge TiO_2 n'a pas d'effet significatif sur les taux d'enlèvement, et les taux d'élimination, même légèrement diminués lorsque la charge de TiO_2 était au-delà de sa gamme optimale.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'étude des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des sols contaminés par les composés organiques récalcitrants tels les HAP, les BPC et les hydrocarbures pétroliers. En particulier, les procédés Fenton et la photocatalyse hétérogène.

Ces derniers sont largement utilisés pour les raisons suivantes car faciles à mettre en œuvre, capables de dégrader une large gamme de contaminants, et les sous-produits sont généralement inoffensifs ou biodégradables.

Le principal inconvénient du traitement Fenton classique est la réduction du pH du sol, et la nécessité de grande quantité d'oxydant pour le sol à haute teneur en matière organique.

Par ailleurs, la garantie que les oxydants atteignent les zones contaminées est difficile ; le peroxyde H_2O_2 pouvant être décomposé par des oxydes de fer et d'enzymes telles les peroxydases et les catalases présentant dans le sol.

Récemment, l'application de processus photocatalytiques a été étendue au traitement des sols contaminés. Le dioxyde de titane TiO_2 a été largement étudié en raison de ses caractéristiques telles que la sécurité, une haute activité photocatalytique et un faible coût (Daghrir,2013). Le défaut majeur de cette technique est que la dégradation photocatalytique se produit uniquement dans la surface du sol et son efficacité diminue en profondeur. L'absence d'activité de la lumière visible entrave également les applications pratiques in situ.

Les POAs utilisant l'ozone sont caractérisés par une durée de traitement courte et une grande efficacité de dégradation. L'ozone gazeux est avantageux par rapport aux oxydants aqueux tels que les réactifs de Fenton en raison de sa livraison à des milieux poreux insaturés relativement plus facile. Toutefois, l'ozonation est adaptée pour le traitement des sols à faible teneur en humidité.

Références bibliographiques

A

Arrar.J, (2007), Etude d'un réacteur fluidisé à jet central ascendant gaz-solide. Application au traitement d'un sol pollué par du gasoil, Thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique, Alger.

B

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

Bielski B.H., Cabelli D.E., Aruda R.L., et Ross A.B. (1985) « Reactivity of HO₂•/O₂•⁻ radicals in aqueous solution ». *J. Phys. Chem. Reference Data*, 14, 1041-1077.

Boopathy R.; (2003), Use of anaerobic soil slurry reactors for the removal of hydrocarbons in soil ; *International Biodegradation & Bioremediation* ; 52 (3) ,pp 161-166.

Brillas E., Mur E., et Casado J. (1996) « Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode ». *J. Electrochem. Soc.*, 143, L49-L53.

Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P., et Ross A.B. (1988) « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O•⁻) in aqueous solution ». *J. Phys. Chem. Reference Data*, 17, 513-886.

C

Chiarenzelli J, Scudato R, M. Wunderlich, D. Rafferty, K. Jensen, G. Oenga, R. Roberts, J. Pagano, Photodecomposition of PCBs absorbed on sediment and industrial waste: implications for photocatalytic treatment of contaminated solids, *Chemosphere* 31 (1995) 3259-3272.

Chu W., K. Chan, C. Kwan, C. Jafvert,(2005) Acceleration and quenching of the photolysis of PCB in the presence of surfactant and humic materials, *Environ. Sci. Technol.* 39 9211-9216.

Crini G, Badot P.M, (2007), Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de FrancheComté,.

D

De Laat J., Truong Le G., et Legube B A, (2004), Comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II) /H₂O₂ and Fe (III) /H₂O₂. T. G. Le, B. Legube. *Chemosphere* 55, 715-723.

F

Flotron V., C. Delteil, A. Bermond et V. Camel. (2003). Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon: use of Fenton's reagent. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23, 353-376.

G

Gan S, Ng HK. Modified Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils and the potential of bioremediation as post-treatment. *K Sci Total Environ* 2012;419:240-9.

Gemeay A.H., Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., Zaki A.B., (2003) Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. (193) 109-120.

H

Haddou M., (2010) Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et la photocatalyse, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France

Haag W.R. et Yao C.C.D. (1992) « Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants ». *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1005-1013.

Hamerski M Grzechulska J Morawski A , (1999) Photocatalytic purification of soil contaminated with oil using modified TiO₂ powders, *Sol. Energy* 66 395-399.

Huston, J.J. Pignatello, (1999) Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction, *Water. Res.* 33 1238-1246.

I

ITRC, (2005), *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*, 2nd ed. Interstate Technology & Regulatory Council, Washington, D.C.

K

Kajitvichyanukul P., Suntronvipart N. (2006). Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *J. Hazard. Mater.* 138: 384-391.

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

Kang, N., Hua, I., Rao, P.S.C., (2006), Enhanced Fenton's destruction of non-aqueous phase perchloroethylene in soil systems. *Chemosphere* 63, 1685-1698.

Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V., (2000) Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). *Env. Sci. Techn.* 34, p.2162-2168.

Ku Y., Leu R.-M., Lee K. C., (1996): Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Wat. Res.*, 30 (11), 2569-2578.

Kulik N., Goi A., Trapido M., Tuhkanen T., (2005), Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management* 78, p.382-391.

L

Lee B.-D. et Hosomi M. (2001), A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene ». *Chemosphere*, 43, 1127-1132.

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., (1993), Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, p.671–698.

Letaief S., Casal B., Aranda P., Martí n-Luengo M.A., Ruiz-Hitzky E., (2003) Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *Applied Clay Science* (22) 263–277.

Lin S.S., Gurol M.D. (1998). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environ. Sci. Technol.* 32: 1417-1423.

Lindsey M.E, G. Xu, J. Lu, M.A. Tarr, (2003) Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins, *Sci. Total Environ.* 307215-229.

Lu M., Zhang Z., Qiao W., Guanb Y., Xiao M., and Peng C.,(2010) “Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, pp. 604-611, Mar.

N

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.

Neyens E. et Baeyens J. (2003) « A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique ». *J. Hazard. Mat.*, B98, 33-50.

O

Onal I., Soyer S., Senkan S., (2006): Adsorption of water and ammonia on TiO₂-anatase cluster models, *Surface Science* 600, 2457-2469.

Mark M. OMahony ,Alan D.W. Dobson, Jeremy D. Barnes,Ian Singleton, 2006, The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere* 63 307–314

P

Pardo Fernando & Juana M. Rosas & Aurora Santos & Arturo Romero,(2014), Remediation of a biodiesel blend-contaminated soil by using a modified Fenton process, *Environ Sci Pollut Res.*

Pignatello J. J, (1992), Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26, p.944-951

Q

Quiroga J., Riaza A. Manzano M, (2009) Chemical degradation of PCB in the contaminated soils slurry: Direct Fenton oxidation and desorption combined with the photo-Fenton process, *J. Environ. Sci. Heal. Part A* 44 1120-1126.

R

Reisz, E., Schmidt W., (2003), Photolysis of Ozone in Aqueous Solutions in the Presence of Tertiary Butanol. *Environ. Sci. Technol.* 37(9) pp. 1941-1948.

Riaza-Frutos A, Quiroga J, Manzano M, (2007), Remediation of contaminated soils with PCBs using an integrated treatment: Desorption and oxidation, *J. Environ. Eng.* 133 541-547.

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

S

Sarantopoulos C., (2007): photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreuse, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.

Sauleda R., Brillas E, (2001), Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis B. Environmental* 29 p.135-145.

Seol, Y., Javandel, I., (2008). Citric acid-modified Fenton's reaction for the oxidation of chlorinated ethylenes in soil solution systems. *Chemosphere* 72, 537-542.

Silva V.L.d, B.d.B. Neto, M.O. Simonnot, (2009), Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.* 161 967-973.

Staehelin J. et Hoigné J. (1982) « Decomposition of ozone in water ; rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide ». *Environ. Sci. Technol.*, 16, 676-681.

Stehr J., Müller T., Svensson K., Kamnerdetch C., et Scheper T. (2001) « Basic examinations on chemical pre-oxidation by ozone for enhancing bioremediation of phenanthrene contaminated soils ». *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 57, 803-809.

T

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.

V

Van Craeynest K., Van Langenhove H., et R.M. Stuetz, (2009), AOPs for VOCs and odour treatment. Ed. Parson, IWA Publishing, London, x 356 p.

Venny, S. Gan, H.K. Ng, (2012), Inorganic chelated modified-Fenton treatment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils, *Chem. Eng. J.* 180 1–8.

Y

Yaron B., Calvet R., Prost R., (1996), Soil pollution: processes and dynamics. Springer, Berlin, 311.

Yap L. C., Suyin Gan S., H. K. Ng, (2011), Review: Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils, *Chemosphere*, 83, 1414–1430.

Z

Zaouia S, (2014), Pollution des sols par les HAP, Mémoire de master , Ecole nationale polytechnique, Alger.

Zaviska F., Drogui P., Mercier G. et Blais J.F., (2009), Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires ; *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, Volume 22, numéro 4, p. 535-564.

Zhu X, Zhou D, Cang L, Wang Y, (2012), TiO₂ photocatalytic degradation of 4-chlorobiphenyl as affected by solvents and surfactants, *J. Soils Sediments* 12 376-385.

