

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur 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 combinés d'oxydation
chimique et biologique de traitement**

Présenté par : Mr. BAADJ M.Amine

Sous la direction de M^{lle} ARRAR Jazia Maitre de conférences A

Soutenu publiquement le 16 novembre 2016 devant le jury composé de :

Président :	M ^r . Rabah KERBACHI	Professeur	ENP
Rapporteur :	M ^{lle} . ARRAR Jazia	Maitre de conférences A	ENP
Examinatrice :	Mme. F. KIES	Maitre de conférences B	ENP

ENP 2016

Dédicaces

A ma mère

A mon père

A Toute la famille

A mes amis

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

*Je tiens à exprimer toute notre reconnaissance à **M^{lle} J. Arrar** Maître de Conférences A à l'ENP, pour son encadrement, ses conseils et sa patience.*

*Un remerciement particulier à **M^{lle} H. Ouriache**, Doctorante à l'Ecole nationale Polytechnique qui m'a beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail.*

*Un remerciement particulier à **Mr, R. KHERBACHI** Professeur à l'Ecole nationale Polytechnique qui m'a honoré en présidant le jury de ma soutenance.*

*Mes remerciements vont aussi à **Mme F. Kies**, Maitre de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté d'examiner mon mémoire.*

.

Pour finir, Je remercie toutes les personnes qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux

Listes des figures

Liste des abreviation

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
I- Procédés d'oxydation chimique.....	3
I.1 échange d'électrons.....	3
I.1.1 permanganate.....	3
I.1.2 persulfate.....	5
I.2 procédés d'oxydation radicalaire.....	6
I.2.1 Définition.....	6
I.2.2 radicaux hydroxyles.....	7
I.2.2.1 réactivité des radicaux hydroxyles.....	8
I.2.2.2 Génération des radicaux hydroxyles par les POA.....	9
I.2.3 procédés d'ozonation.....	9
I.2.3.1 l'ozonation simple (O ₃).....	9
I.2.3.2 peroxydation (O ₃ /H ₂ O ₂).....	10
I.2.4 procédé Fenton.....	11
I.2.5 procédés photochimiques.....	12
I.2.5.1 procédés photochimique en phase homogène.....	12
a- photolyse de H ₂ O ₂	12
b- photolyse de O ₃	13
c- photo-peroxydation O ₃ /H ₂ O ₂ /UV.....	14
d- photo-Fenton.....	14
I.2.5.2 photocatalyse hétérogène (TiO ₂ /UV).....	15
I.2.5.3 procédés électrochimiques (Electro-Fenton).....	16
I.2.5.4 sonolyse.....	17
II- procédés d'oxydation biologique.....	17
Atténuation naturelle.....	17
Biostimulation.....	18
Bioaugmentation.....	18
Bioventing.....	18
Land farming.....	18
Compostage.....	18
Biopile.....	18
Bioréacteur.....	19
Bioréacteur a boues activés.....	19
Bioréacteur a phase solide.....	19
III- Procédés combinés de traitement.....	21
III-1 interet.....	21
III-2 procédés combinés de traitement pour les sols.....	21
III.2.1 oxydation chimique puis biologique.....	23
III.2.2 oxydation biologique puis chimique.....	25
III.2.3 oxydation chimique et biologique simultanément.....	26
III-3 procédés combinés de traitement pour les eaux.....	27
III-4 comparaison procédés appliqué seul et combinés.....	32
III-4.1 procédés biologiques.....	32
III-4.2 procédés chimiques.....	32
CONCLUSION GENERALE.....	35

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Demande en permanganate pour la minéralisation de certains polluants (ITRC, 2005)	5
Tableau I.2 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques (Crini et Badot, 2007).....	8
Tableau I.3 : Classification des procédés d'oxydations avancées (Edelahi, 2004).....	9
Tableau III.1 : compilation bibliographique des études sur les technologies chimique intégrées pour l'élimination des POP.....	21
Tableau III.2 : compilation bibliographique de different travaux sur les procedes cobinés de traitement appliqués au rejet industriel	27
Tableau III.4 : quelques travaux sur les procédés de traitement seul et combiné d'élimination d'hydrocarbures pétroliers.....	32
Tableau III.5 : quelques travaux sur les procédés de traitement d'oxydation chimique seul dans l'élimination des POPs.	32

LISTES DES FIGURES :

La figure I.1 présente les principaux procédés d'oxydation avancée mettant en jeu les radicaux hydroxyles.....	7
Figure I.2 : Mode d'action de l'ozone pour la décontamination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), (Kulik et al., 2006).....	10
Figure I.3 : Mécanisme de décomposition de l'ozone par le peroxyde d'hydrogène (Doré, 1989).	11
Figure I.4 : Mécanisme d'oxydation suivant le procédé H ₂ O ₂ /UV (Legrini, 1993).	13
Figure I.5 : Mécanisme d'oxydation par le système O ₃ photochimique (Legrini, 1993).....	14
Figure I.6 : Mécanisme de photocatalyse hétérogène (Sarria, 2003).....	15
FIGURE III.1 taux de HAP dégradé suivant le couplage d'oxydation chimique et biologique pour différent composé	26

LISTE DES ABREVIATIONS :

BTEX:	Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes X
°C	Degré Celsius
C	Carbone
CO	Carbone organique
COV	Composés organiques volatils
COSV	Composés organiques semi-volatils
CEC	Capacité d'échange pour les cations
CEA	Capacité d'échange pour les anions
CA:	agent chelate
COVH:	composés organique volatile halogéné
EK:	electrokinetick
FL:	Fenton-like
Hu	Humidité du sol
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
LNAL	liquide non aqueux light
MO	Matière organique
MF:	Fenton Modifier;
MGP:	Usine de gaz manufacturée;
N	Azote
P	Phosphore
PCB	Polychlorobiphényles
POA	Procédé d'oxydation avancée
POP	Polluant organique persistant
[TPH]	Concentration résiduelle de gasoil (g/kg de sol sec)
[TPH₀]	Concentration initiale de gasoil (g/kg de sol sec)
UFC	Nombre de colonies par gramme de sol
UNEP	United Nations Environment Programme
ZVI	Fer zéro-valent nanométrique

INTRODUCTION

GENERALE

La pollution qui de l'activité humaine, tant industriel qu'agricoles et urbaine. Cette contamination trop négligé jusqu'à une époque récente est préoccupante par ses conséquences environnementales, sanitaire et socio-économiques car depuis un peu plus d'un siècle l'humanité connait un accroissement technologique effréné et une soif de ressource insatiable avec des répercussions qui fragilisent grandement les sols. Parmi les contaminants, les hydrocarbures et huiles constituent la principale source de pollution des sols, sous-sols et eaux souterraines (**Milton, 2007**). Parmi les polluants qui nuisent le plus à l'homme et à l'environnement de par leurs effets cancérigènes, mutagènes, toxiques et de leurs propagations à travers la chaîne alimentaire .on cite les polluants organiques persistant ou communément appelé POP.

Devant des réglementations de plus en plus strictes en termes de rejets, les filières traditionnelles qui dérivent du traitement des sols pollués, ont dû évoluer avec l'introduction de nouveaux procédés. Dans ce contexte, un nombre important de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation : les procédés d'oxydation avancée (POA) et aussi en l'amélioration de procédés déjà existant telle que dans le domaine de la bioremediation vu son faible coup et facilité d'utilisation et de mise en œuvre. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et biologiquement récalcitrants.

C'est dans ce contexte, que nous avons étudié les procédés combinés d'oxydation chimique et biologique de traitement, ces procédés ont l'avantage d'améliorer le rendement de dépollution tout en réduisant le coût des procédés chimiques et leur durée des traitements biologique.

Dans la première partie de l'étude, nous avons présenté une revue bibliographique des différentes techniques de remédiation chimique et biologique de traitement.

Dans la seconde partie, nous avons présenté quelques différents procédés combinés adapté pour la décontamination des sols et des eaux par les composés organiques récalcitrants.

BIBLIOGRAPHIE

De nombreuses technologies de remédiation ont été mises en œuvre, impliquant l'utilisation seule ou combinée de procédés physiques, chimiques, biologiques et thermiques. Une dégradation plus vite et plus efficace des composés récalcitrants comme les HAP, peut être accomplie en utilisant les procédés d'oxydations avancées, notre présente étude va principalement porter sur les procédés combinés et aux résultats trouvés dans la littérature.

Les différentes techniques de dépollution peuvent être classées en fonction de la nature des procédés employés. Il existe quatre classes de techniques (Colombano et al., 2010) :

- a. Les procédés physiques** qui consistent en l'immobilisation ou en l'extraction du polluant du milieu contaminé.
- b. Les procédés chimiques ou électrochimiques** qui utilisent les propriétés chimiques des polluants afin de les rendre inertes (précipitation, etc.), de les détruire (oxydation, ...etc.) ou de les séparer du milieu pollué (surfactants, ...etc.).
- c. Les procédés biologiques** qui utilisent l'action des micro-organismes (bactéries, champignons, ...etc.) et des plantes pour éliminer les polluants organiques ou minéraux, présents dans les sols, les boues, les sédiments ou les effluents liquides.
- d. Les procédés thermiques** qui utilisent la chaleur pour détruire le polluant (incinération), l'isoler (désorption thermique), ou le rendre inerte (vitrification). Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux procédés chimiques et plus particulièrement aux procédés d'oxydation avancée pour le traitement des sols pollués par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) . Notre présente étude va s'intéresser aux procédés chimiques et biologiques .

I- Procédés d'oxydation chimique

I-1 Echange d'électrons

I-1-1 Permanganate

Le permanganate est disponible sous deux formes de réactivité équivalente : le permanganate de potassium KMnO_4 et de sodium NaMnO_4 . KMnO_4 est généralement fourni sous forme de poudre ou de granules, tandis que NaMnO_4 est vendu sous forme de solution aqueuse à 40% (4 à 5 fois plus cher). Dans les deux cas, une étape de dissolution ou de dilution est nécessaire (Huling et Pivetz, 2006).

La solubilité du KMnO_4 est d'environ 64g L^{-1} à 20°C et celle du NaMnO_4 est beaucoup plus élevée (900g L^{-1} à 20°C). Par conséquent, les solutions de KMnO_4 doivent être injectées à des concentrations $< 4\%$ contrairement aux solutions de NaMnO_4 qui permettent d'avoir une plus grande flexibilité sur le volume d'injection. Par ailleurs, le KMnO_4 est moins commode à utiliser puisqu'il peut précipiter dans la cuve de mélange ou au sein du sol si sa concentration est trop élevée ou si la température diminue entraînant une baisse de sa solubilité (ITRC, 2005).

Touzé et al. (2005) mettent en évidence que la densité, supérieure à celle de l'eau, des solutions de permanganate de potassium et de sodium facilite leur transport vertical au sein du sol et favorise ainsi leur distribution et leur mise en contact avec les polluants.

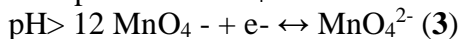
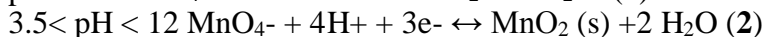
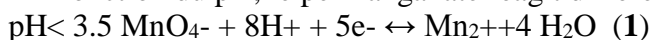
En général, le permanganate de potassium est utilisé de préférence pour traiter de grands volumes de sol contaminé ou sur les sites qui requièrent de grandes quantités d'oxydant tandis que le permanganate de sodium est privilégié lors de petites opérations de traitement. Par ailleurs, le permanganate de potassium est plus stable que le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. Il est plus facile à manipuler et présente moins de contraintes de sécurité (Jacobs et

Testa,2003 ; ITRC, 2005).

Mécanismes et cinétique

Le permanganate implique seulement des transferts d'électrons. Il agit préférentiellement sur les doubles liaisons carbone-carbone (alcène et cycle aromatique), les fonctions hydroxyles (alcool), carbonyles (aldéhyde et cétone) et carboxyles (acide carboxylique) (Dash et al, 2009). Il est donc efficace pour le traitement de nombreux polluants tel que les COHV insaturés, les BTEX excepté le benzène, les HAP et les acides organiques, mais peu efficace avec les composés saturés, les pesticides et les PCB par exemple.

En fonction du pH, le permanganate réagit différemment comme l'illustrent les réactions :



Quand le permanganate est en excès, la cinétique de dégradation des polluants est généralement de pseudo premier ordre. La constante de vitesse dépend alors de la température, du pH et de la concentration en permanganate. Plusieurs études cinétiques ont été effectuées avec les solvants chlorés volatils (Huang et al, 2001 ; Dai et Stanley, 2004 ; Kao et al, 2008) et les HAP (Brown et al, 2003 ; Forsey et al, 2010).

Stœchiométrie des réactions d'oxydation

L'oxydation complète des polluants produit du dioxyde de carbone, de l'eau, du dioxyde de manganèse ($3,5 < \text{pH} < 12$) et du di-chlore dans le cas des solvants chlorés. Les produits intermédiaires, issus du polluant, sont en général de moins en moins récalcitrants et rapidement oxydés jusqu'à leur minéralisation complète (Huling et Pivetz, 2006).

La stœchiométrie des réactions d'oxydoréduction est facile à estimer. Elle correspond au rapport entre le nombre d'électrons que doit perdre le polluant organique (pour être complètement oxydé) et celui que peut accepter la molécule d'oxydant. A pH modéré, le permanganate accepte 3 électrons. Le nombre d'électrons cédés par le polluant organique se calcule à partir de sa composition élémentaire. Le rapport stœchiométrique $\text{MnO}_4^- / \text{polluant}$ est calculé selon l'équation suivante :

$$S = (n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 - 3n_5 - 2n_6 - n_7)/3$$

n_1 : nombre d'atomes d'hydrogène ou de la famille des alcalins (groupe IA)

n_2 : nombre d'atomes de la famille des alcalino-terreux (groupe IIA)

n_3 : nombre d'atomes de la famille du bore (groupe IIIA)

n_4 : nombre d'atomes de carbone ou de la famille des cristallogènes (groupe IVA)

n_5 : nombre d'atomes d'azote ou de la famille des pnictogènes (groupe VA)

n_6 : nombre d'atomes d'oxygène ou de la famille des chalcogènes (groupe VIA)

n_7 : nombre d'atomes de chlore ou de la famille des halogènes (groupe VIIA)

Les rapports stœchiométriques entre le permanganate et plusieurs polluants usuels sont rassemblés dans le Tableau I.1, ainsi que la masse d'oxydant correspondante et la masse de dioxyde de manganèse produit par g de polluant.

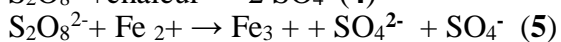
Tableau I.1 : Demande en permanganate pour la minéralisation de certains polluants (ITRC, 2005)

Polluant	Masse moléculaire	Demande en oxydant (g KMnO_4 /g polluant)	MnO ₂ produit
			(g MnO_2 /g polluant)
Tétrachloroéthène	165.6	0.96	0.70
Trichloroéthène	131.2	1.81	1.32
Dichloroéthène	96.8	3.28	2.39
Chlorure de vinyle	62.4	6.35	4.64
Phénol	94.1	11.8	8.62
Naphtalène	128.2	14.8	10.8
Phénanthrène	178.2	14.7	10.7
Pyrène	202.3	14.5	10.60

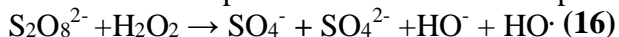
I-1-2 Persulfate :

Le persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) est utilisé depuis peu 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 (0,556kg L⁻¹ à 20°C). L'utilisation de persulfate est de plus en plus préconisée ces dernières années, les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ présentant une grande stabilité dans le sol et les eaux (**Mahmoud, 2014**). Le persulfate peut réagir par oxydoréduction ou par voie radicalaire. L'oxydation par le persulfate ne produit pas de chaleur et ne s'accompagne donc pas d'un dégagement de gaz toxiques. Son transport et sa manipulation sont beaucoup moins dangereux qu'avec le peroxyde H_2O_2 . C'est un oxydant lent et sa réaction peut donc être contrôlée.

Les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ peuvent être activés par la chaleur (House, 1962) ou par un cation métallique tel que Fe^{2+} (Eq 15) (**Travina et al, 1999**) pour générer des radicaux sulfates (Huie et al., 1991 ; Liang et Guo, 2012) selon les équations 14 et 15 avec des constantes cinétiques respectives de l'ordre de 10⁻⁵ s⁻¹ à 70°C et 20 mol⁻¹ s⁻¹ (**Liang et Guo, 2012**) :

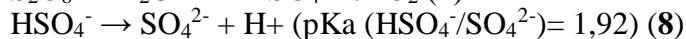
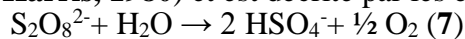


Les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ peuvent être aussi activés par le H_2O_2 selon l'équation suivante :

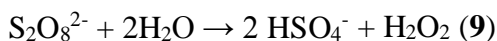


L'activation du persulfate par Fe^{2+} ou H_2O_2 nécessite d'injecter les deux réactifs de façon à ce qu'ils entrent en contact dans la zone polluée avant qu'ils se décomposent ou réagissent avec d'autres composés.

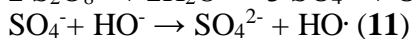
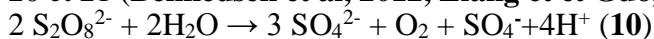
L'hydrolyse de l'ion persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ se traduit par une diminution du pH (**Van Eldik et Harris, 1980**) et est décrite par les équations (7) et (8) :



Dans des conditions faiblement acides (pH 3-7), il se forme du peroxyde d'hydrogène selon l'équation suivante (**Liang et Guo, 2012**) :



En conditions alcalines (pH > 11), les radicaux sulfates ($E^\circ = 2,6\text{V}$), super-oxydes O_2^- ($E^\circ = 0,33\text{V}$) (Liang et Guo, 2012) et hydroxyles ($E^\circ = 2,86\text{V}$) sont formés suivant les équations 20 et 21 (Bennedsen et al, 2012, Liang et et Guo, 2012).



Pour rendre le milieu alcalin, la soude NaOH, la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Liang et Guo, 2012) ou encore le carbonate de sodium Na_2CO_3 (Bennedsen et al, 2012) sont généralement utilisés. L'oxydation par le persulfate est appliquée pour dégrader une très large gamme de contaminants organiques, tels que les éthylènes chlorés, les éthanes chlorés, les chlorophénols, le bisphenol A, les HAP, les composants d'essence, les additifs d'essence, et des nombreux composés organiques volatils. Mais il y a peu d'études sur le traitement des hydrocarbures de pétrole avec un poids moléculaire moyen plus élevé que l'essence, tel que le diesel ou le fuel, utilisant l'oxydation par persulfate (Yen et al ; 2011).

I-2 Procédés d'oxydation radicalaire :

I.2.1. Définition

Les procédés d'oxydations avancées initialement développés pour le traitement de l'eau, sont maintenant largement appliqués pour le traitement des sols pollués (Simonot et Croze, 2012). Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été l'objet de nombreuses études du fait de leur grande efficacité à dégrader les composés organiques récalcitrants. Ce sont des techniques émergentes et complémentaires capable de minéraliser complètement la pollution. Au cours de ces trois dernières décennies, de nombreux POA ont été étudiés pour éliminer des Produits Organiques Persistants (POP), à la fois à l'échelle de laboratoire incluant mécanismes et cinétiques, et à l'échelle pilote semi-industrielle (Mater et al., 2007). La souplesse d'utilisation des POA vient du fait qu'il y'a beaucoup de méthodes pour générer le radical hydroxyle de façon continue. En revanche, il faut prendre en compte le fait que certains de ces procédés font usage de quelques réactifs chers ; H_2O_2 et/ou O_3 (Andreozzi et al., 1999). Les POA sont nombreux ; de façon générale, ils mettent en œuvre une activation chimique, photochimique, catalytique pour activer l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène et induire la formation de radicaux hydroxyles. Les POA peuvent être regroupés en six catégories (Zaviska et al., 2009) :

- les **procédés d'oxydation homogène** où les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, Ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.
 - la **photolyse homogène UV** qui emploie la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $^\circ\text{OH}$.
- Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP
- la **photocatalyse hétérogène** où une source lumineuse induit des réactions photoelectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
 - la **radiolyse** où des espèces $^\circ\text{OH}$, H° , $e\text{-aq}$ sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) des solutions à traiter.
 - l'**oxydation électrochimique** pour laquelle les radicaux sont générés dans le milieu à partir des réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).
 - la **sonolyse** qui utilise des ultrasons pour générer des radicaux libres (HO° , HO_2° et O°) Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH^\cdot) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse

utiliser dans le domaine du traitement de la pollution par les HAP (Suty et al., 2003). La figure I.1 présente les principaux procédés d'oxydation avancée mettant en jeu les radicaux

hydroxyles.

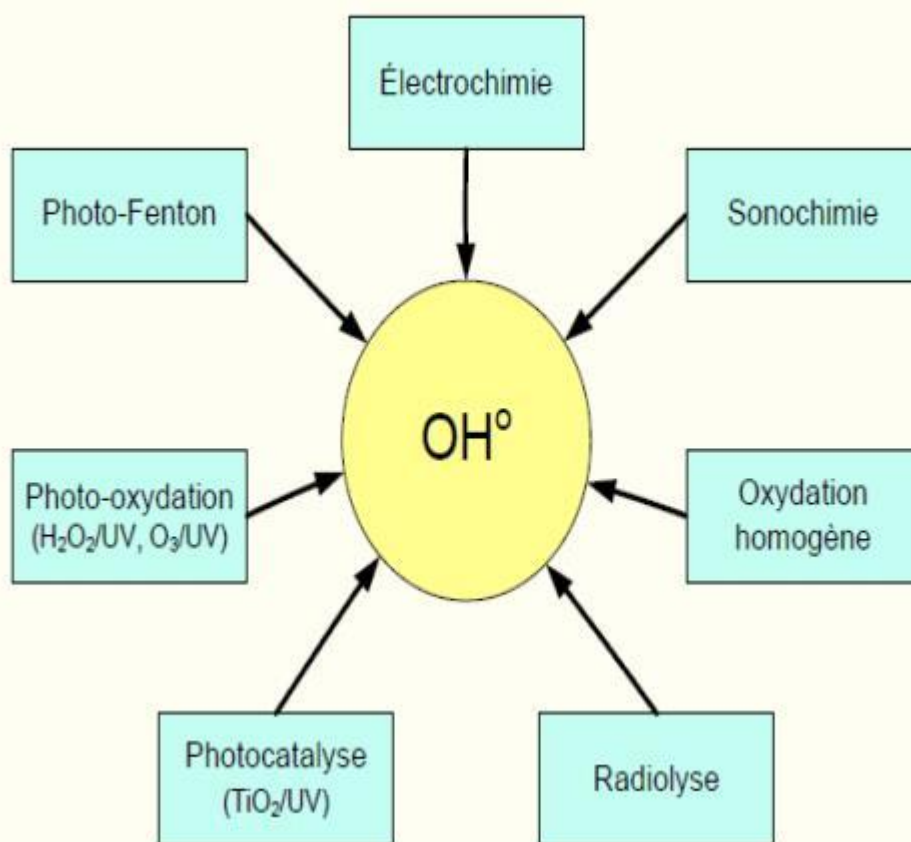


Figure I.1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles (Sarria Muñoz,2003).

Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP
 L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH de la solution, la température, ...etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des °OH par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ et $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement) (Staelin et al., 1981). Ces constantes étant assez élevées, les carbonates et bicarbonates peuvent compromettre l'efficacité d'un POA donné par la consommation des radicaux °OH. Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés, car ils affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques.

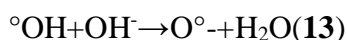
I.2.2. Radicaux hydroxyles Le radical hydroxyle est un oxydant très puissant. C'est l'espèce ayant le pouvoir oxydant le plus élevé après le fluor (Tableau I.2). Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux.
 $^{\circ} \text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (12) avec $E^{\circ} = 2,70 \text{ V/NHE}$

Tableau I.2 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques (Crini et Badot, 2007)

Oxydant	Pouvoir oxydant, E° (V/NHE)
$2\text{OF}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{HF}$	3,29
$^{\bullet}\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,70
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{HO}_2^{\bullet} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$	1,23

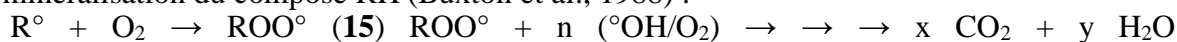
Le principe des POA repose sur la génération des radicaux HO° (Homlok et al, 2013). Ces radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP par traitements biologiques ou par des traitements chimiques conventionnels (Bauer, 1994 ; Rodriguez et al., 2002 ; Tiburtius et al., 2005 ; Zaviska et al., 2009). Ces composés réagissent avec les doubles liaisons -C-C- et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires (Gogate et Pandit, 2004 ; Zaviska et al, 2009)

I.2.2.1 Réactivité des radicaux hydroxyles Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives a durée de vie très courtes. Ils peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (109 fois plus élevée) (Parsons, 2004). Ces radicaux hydroxyles sont susceptibles de réagir avec les composés organiques par trois types de réactions décrites ci-dessous (Bossmann et al., 1998).



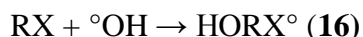
a. Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation) Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H : $\text{RH} + ^{\bullet}\text{OH} \rightarrow \text{R}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$ (14)

Le radical R° ainsi formé réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO°, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH (Buxton et al., 1988) :



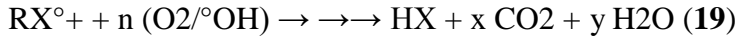
b. Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation)

Les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent donc sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes :



Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP $\text{HORX}^{\bullet} + n (\text{O}_2/^{\bullet}\text{OH}) \rightarrow \text{HX} + x \text{ CO}_2 + y \text{ H}_2$ (17)

c. Transfert d'électrons (oxydo-réduction) Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxydes, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ :



I.2.2.2 Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologique ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est décrite dans le Tableau I.3

Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP

Tableau I.3: Classification des procédés d'oxydations avancées (Edelahi, 2004).

$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})$	Fenton
$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$	Photo-Fenton (photocatalyse homogène)
$TiO_2/UV/O_2$	Photocatalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
H_2O_2/UV	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide et sonochimie

Les principaux procédés d'oxydation avancée développés, dans, sont les procédés d'ozonation, le procédé Fenton, les procédés photochimiques (homogène et hétérogène), les procédés électrochimique et sonochimique.

I.2.3. Procédés d'ozonation

I.2.3 procédés d'ozonation

I.2.3.1. Ozonation simple (O3)

L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des sols. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de formation est la suivante : $3O_2 \rightarrow 2O_3$ (20)

Cette réaction s'effectue selon le mécanisme suivant :

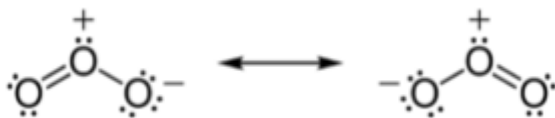


Figure I.2 : Mécanisme d'ozonation (Takehiko et Yonezo, 1970).

La présence d'oxydes métalliques dans le sol peut aider à la décomposition de l'ozone et promouvoir ainsi le nombre de radicaux hydroxyles augmentant ainsi le pouvoir oxydant de l'ozone. L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes (Arapoglou et al., 2003) :

Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP

- Une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous dans la phase aqueuse du sol (attaque électrophile sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques,
- Une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire.

Dans le sol, la dégradation des polluants organiques récalcitrants (HAP) s'effectue selon les étapes suivantes (figure I.2)

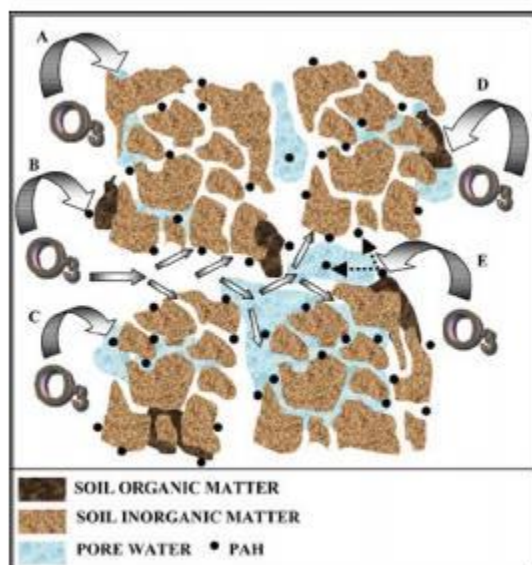


Figure I.3 : Mode d'action de l'ozone pour la décontamination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), (Kulik et al., 2006).

(A) Décomposition de l'ozone sur la fraction minérale du sol conduisant à la formation de radicaux libres °OH,

(B) Attaque par l'ozone des HAP adsorbés sur la fraction organique,

(C) Dissolution de l'ozone dans la phase l'eau des pores puis réaction avec les HAP,

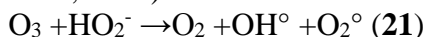
(D) Consommation d'une partie de l'ozone par la matière organique du sol ou bien par les polluants non hors HAP dans l'eau des pores, (E) Solubilisation ou désorption d'une partie des HAP due à la destruction de la matière organique du sol.

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 (Javier Rivas, 2006)

Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP
45

I.2.3.2. Peroxonation (O3/H2O2)

Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée (HO_2^- ; $\text{pK}_a = 11,6$) sur l'ozone pour former des radicaux libres (OH° , HO_2°) selon la réaction suivante (Paillard et al., 1988) :



Une fois libérés lors de la réaction de HO_2^- avec l'ozone, ces radicaux initient ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène (Figure I.3).

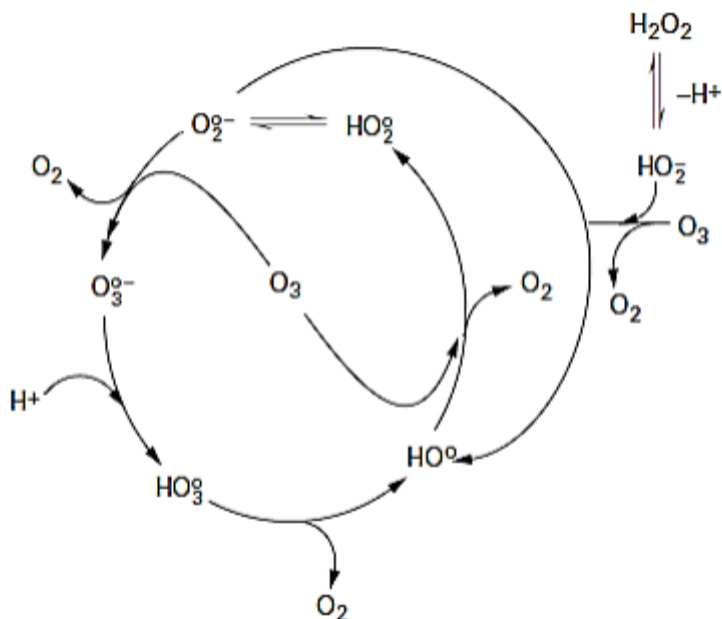


Figure I.4 : Mécanisme de décomposition de l'ozone par le peroxyde d'hydrogène (Doré, 1989).

Malgré l'efficacité du procédé par rapport à l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 (Pagga et al., 1986). Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et la dépendance de nombreux paramètres tels que le pH, la température, présence de réactions parasites consommant les OH° et le type de polluant (Stumm et al., 1981). En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés photochimiques, de pouvoir fonctionner correctement dans le sol, car ces procédés ne dépendent pas de la transmission des rayonnements dans la matrice solide.

Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP
46

I.2.4. Procédé Fenton

La réaction de Fenton consiste à oxyder le peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux avec une constante de vitesse biomoléculaire de l'ordre de 53 à $64 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. La réaction Fenton est une réaction radicalaire qui passe par les étapes suivantes (Yap et al., 2011) :

a. Initiation principale : $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\circ + \text{OH}^-$ (22)

b. Réactions de propagation :

$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}-\text{OOH}_2^+ + \text{H}^+$ (23)

$\text{Fe}-\text{OOH}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\circ$ (24)

$3 \text{HO}_2^\circ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$ (25)

$2 \text{HO}_2^\circ + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$ (26)

$\text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}^+$ (27)

$\text{O}_2^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{HO}_2^\circ + \text{Fe}^{3+}$ (28)

$\text{O}_2^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$ (29)

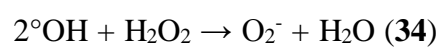
$\text{HO}_2^\circ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$ (30)

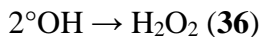
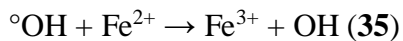
$^\circ\text{OH} + \text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (31)

$^\circ\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$ (32)

$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (33)

c. Terminaison :





Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques dans le sol (Javier Rivas, 2006) :

- Les radicaux hydroxyles produits réagissent très rapidement.
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.

Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP

- Les produits finaux (H_2O , CO , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont : le pH (Pignatello et Sun, 1995 ; Scott et al., 1995 ; Sun et al., 2007), la concentration de Fe^{2+} (Kruzler et Bauer, 1999 ; Behnajady et al., 2007 ; Oturan et al., 2010), la concentration de H_2O_2 (Santos et al., 2007 ; Bautista et al., 2007), la concentration initiale des polluants (Rupert et al., 1993 ; Boufia-Chergui et al., 2010) et la température (Rodriguez et al., 2002 ; Gulkaya et al., 2006).

I.2.5. Procédés photochimiques

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessitent une source artificielle de rayonnement (Wan et al., 1994) ou l'irradiation par des rayonnements solaires (Kochany et Maguire, 1994). La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants. Le rendement de dégradation par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène (Sun et Pignatello, 1995). Les procédés homogènes (photolyse de H_2O_2 , photo-Fenton, etc.) se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semiconducteurs tels que TiO_2 ou ZnO pour la catalyse

I.2.5.1. Procédés photochimiques en phase homogène

Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes (Zaviska, 2009) :

- a) photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader,
- b) oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2 ,
- c) oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles.

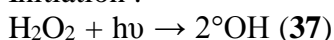
Les principaux procédés photochimiques en phase homogène sont le couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et le photo-Fenton.

Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP

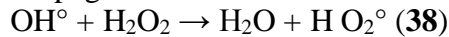
a- Photolyse de H_2O_2

Le procédé de la photolyse de H_2O_2 (système $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) est intéressant car relativement peu coûteux comme le montrent ses nombreuses mises en œuvre à grande échelle. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H_2O_2 reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV (Miller et al., 1988). Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent une coupure homolytique de la liaison $\text{O} - \text{O}$ de la molécule de H_2O_2 ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux $^{\circ}\text{OH}$ formés par photon absorbé, qui participent également par des réactions secondaires à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Legrini et al., 1993; Venkatadri et Peters, 1993) :

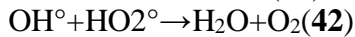
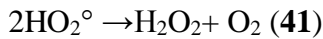
Initiation :



Propagation :



Terminaison :



Le mécanisme de formation des radicaux libres par photolyse du peroxyde d'hydrogène est illustré par la figure I.4. Chapitre IV Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP

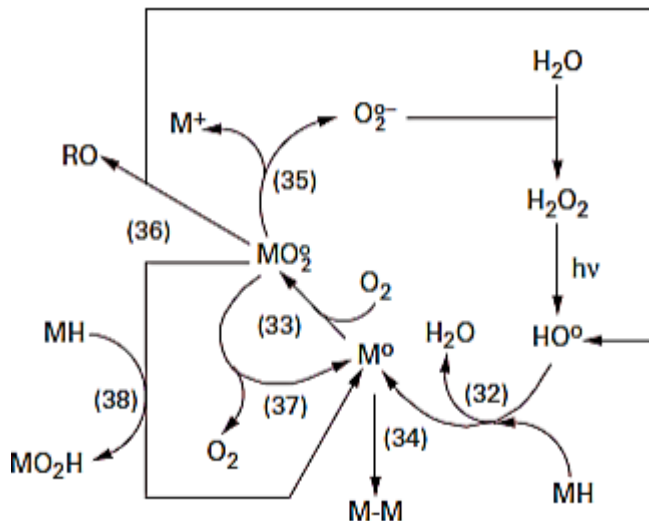


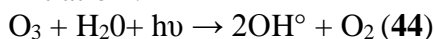
Figure I.5 : Mécanisme d'oxydation suivant le procédé H₂O₂/UV (Legrini, 1993).

Cette production rapide de radicaux °OH permet d'initier des mécanismes radicalaires. Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques est donc l'oxydation par les radicaux °OH. La vitesse de production de ces radicaux libres dépend de plusieurs facteurs (Crissot, 1996) dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV). La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Ce phénomène s'explique par une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxyde. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène. Mais ce procédé est pénalisé par un très faible coefficient d'absorption de H₂O₂ ($\epsilon = 18,6 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), ce qui diminue son efficacité.

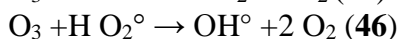
b- Photolyse de O₃

L'ozonation combinée au rayonnement UV est un procédé utilisé depuis les années 1970. Un processus en deux étapes a été proposé. Tout d'abord, il y a photolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda \leq 315 \text{ nm}$), pour donner un atome d'oxygène à l'état excité (Van Craeynest et al., 2004) :

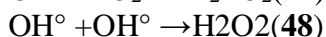
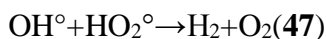
Initiation :



Propagation :



Terminaison :



Le mécanisme d'oxydation par le couplage O₃/UV est présenté sur la figure I.5.

Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP

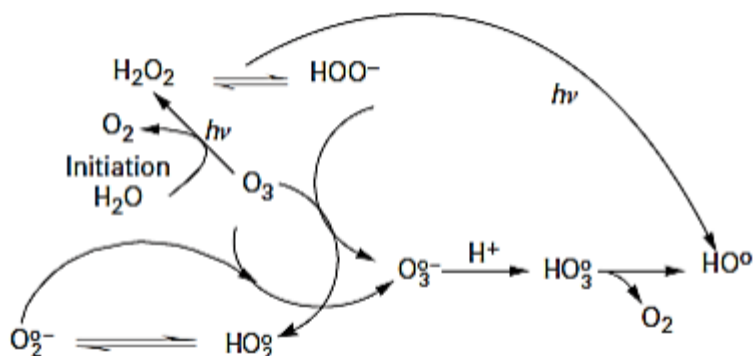


Figure I.6 : Mécanisme d'oxydation par le système O₃ photochimique (Legrini, 1993).

Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ($\epsilon_{\text{O}_3} = 3600 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est largement supérieur à celui de H₂O₂ (par exemple $18.6 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 254 nm). Par conséquent, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations que la photolyse du peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une source UV à basse pression de mercure émettant à 254 nm.

L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées (Saulea et Brillas, 2001). Ce type de couplage O₃/UV a été, le plus souvent, employé pour éliminer des composés organiques réfractaires et toxiques présents dans le sol tels que les composés organochlorés (Bhowmick et Semmens, 1994)

c- Photo-peroxonation O₃/H₂O₂/UV

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans la phase aqueuse du sol. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée.

d- Photo-Fenton Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres ($^\circ\text{OH}$) en stimulant la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺. Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer (Javier Rivas, 2006).

Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP

$$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + ^\circ\text{OH}$$

En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe³⁺ (réaction plus lente). D'après la réaction ci-dessus, l'irradiation permet de régénérer plus facilement Fe²⁺ sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques (Sun et Pignatello, 1993).

L'un des inconvénients de cette technique est l'apport en continue d'énergie externe

(rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie est à prendre en compte. En outre, il s'en suit la génération de photo-produits parfois difficiles à identifier (Pignatello et al., 1995)

La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) ou des faibles solubilités de leurs réactifs (O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Ainsi les procédés de photolyse homogène nécessitent de longues périodes de traitement. La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de dégradation restent non identifiés. De plus, en ce qui concerne la réhabilitation de matrices solides, tels que les sols contaminés par les HAP, les traitements basés sur la photolyse sont d'une efficacité très limitée par rapport aux autres procédés de décontamination. En effet, les rayonnements UV ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la matrice, limitant ainsi les réactions d'oxydation possibles.

I.2.5.2. Photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV)

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. Le principe de base peut être schématisé par la Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP figure I.6.

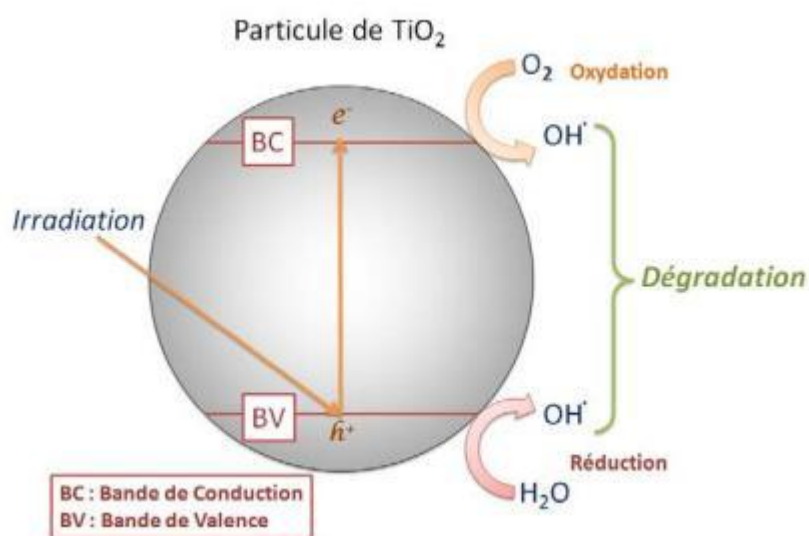


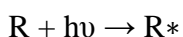
Figure I.7 : Mécanisme de photocatalyse hétérogène (Sarria, 2003).

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

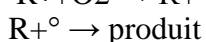
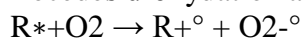
ou alors oxyder les groupes hydroxyles à la surface de TiO_2 (Ti^{4+}OH) pour former des radicaux hydroxyles ($\text{Ti}^{4+}\text{OH}^{\cdot}$). La dégradation de polluants peut ainsi s'effectuer

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



Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP



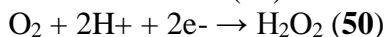
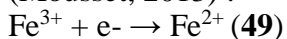
L'intérêt principal de la photocatalyse réside dans son efficacité à éliminer une large gamme de polluants dont les HAP. En outre, cette technique permet de transformer certains composés minéraux toxiques en composés moins toxiques (Mills et Le Hunte, 1997)

I.2.5.3. Procédés électrochimiques (Electro-Fenton) Généralement, on peut distinguer deux groupes de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie (Oturán et Pinson, 1992; Oturan, 2000; Oturan et al., 2000; Brillas et al., 2004; Brillas et al., 2009).

Les POA électrochimiques par électrochimie directe (oxydation anodique) ou par électrochimie indirecte (électro-Fenton) possèdent les exigences requises pour un procédé de dépollution chimique, à savoir (Guettaia, 2010) :

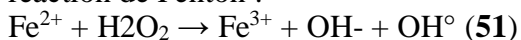
- de permettre une dégradation rapide des polluants organiques tout en évitant la formation de nouvelles espèces toxiques,
- de conduire à la minéralisation totale des polluants organiques,
- d'assurer une production in situ et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction de réactifs chimiques,

- et d'avoir un coût énergétique le plus faible possible. Récemment, des procédés électrochimiques (souvent appelés électro-Fenton) ont été développés afin de générer in situ le Fe^{2+} et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu, selon les demi-réactions rédox (Mousset, 2013) :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le Fe^{3+} , le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le Fe^{3+} et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode.

Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP
Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton :



Ce procédé présente donc 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. La réduction du Fe^{3+} a souvent été

réalisée sur des cathodes en carbone (Brillas et al., 1996 ; Oturan et al. 2000). Une nappe de

mercure a également été mise en œuvre dans certaines applications (Oturán et al., 1999 ; Ventura et al., 2002). En somme, les traitements électrochimiques constituent de nouvelles méthodes de traitement des sols qui sont encore en phase de développement. Néanmoins, ce procédé est une approche prometteuse pour la décontamination des sols pollués par des composés organiques récalcitrants comme les HAP (Mousset, 2013).

I.2.5.4. Irradiation par les ultrasons (Sonolyse) Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation (Trabelsi et al., 1996). Les ultrasons peuvent produire des peroxydes dans la phase aqueuse du sol, et à haute fréquence, conduisent à la génération de radicaux libres (HO° , HO_2° et O°) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène. Ces radicaux vont permettre la dégradation des polluants organiques réfractaires (Riez et al., 1985). La fréquence et l'amplitude des ondes ultrasonores générées par l'émetteur (sonde ultrasonore) sont des paramètres déterminants pour l'efficacité de dégradation des polluants. Les valeurs optimales de fréquence et d'amplitude, afin d'avoir la meilleure efficacité de traitement, dépendent des caractéristiques de la matrice à traiter (type de polluants, concentration, etc.) ainsi que des conditions opératoires (tonnage à traiter et temps de traitement) (Gogate et Pandit, 2004). Un des problèmes majeurs de la sonolyse est sa faible efficacité de dégradation. Toutefois, il a été rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de la photocatalyse et de l'électro-Fenton (Francony et Petrier, 1996; Ragaini et al., 2001; Oturan et al., 2008).

II- Procédés d'oxydation biologique :

Bien que l'avantage principal des techniques biologiques réside dans leur mise en œuvre sur le site même (*in situ*), certaines nécessitent l'excavation des terres et sont réalisées *sur site* (excavation des terres qui sont traitées sur le site même) ou *hors site* (excavation et transport des terres vers un centre de dépollution).

L'identification des techniques biologiques existantes ou émergentes et l'analyse des procédés impliqués met en évidence l'existence de deux catégories principales : les techniques de bioremédiation qui utilisent essentiellement des bactéries et les techniques de phytoremédiation qui exploitent les propriétés de certaines espèces végétales (strates herbacées, plantes, arbustes, arbres, algues) à interagir avec des composés chimiques organiques ou minéraux pour dépolluer un terrain contaminé *in situ*. Le plus souvent, ce sont les microorganismes de la rhizosphère qui dégradent les composés organiques. Il arrive que les produits issus de la dégradation, qui peuvent ou non être accumulés par le végétal, soient plus dangereux que le polluant d'origine. La biomasse produite peut contenir le polluant (tiges, feuilles) et doit être traitée d'une façon adéquate, qui revient souvent à récolter les végétaux pour les incinérer (Huang, 2000).

Les techniques de bioremédiation utilisent les propriétés dépolluantes de microorganismes (des bactéries essentiellement, mais également des champignons) endogènes ou exogènes au terrain contaminé et peuvent être subdivisées en plusieurs catégories selon le principe biologique ou mode de dépollution mis en œuvre. Elles reposent essentiellement sur :

Atténuation naturelle : repose sur le développement naturel des bactéries présentes dans le sol sans stimulation. Une diminution significative des teneurs en polluants est alors

incertaine et ne peut être envisagée que sur un très long terme (**Huang, 2000**).

Biostimulation : elle consiste à modifier les paramètres intrinsèques d'un site pour stimuler

l'activité microbienne. Un apport de nutriments pour rééquilibrer les rapports carbone/azote/phosphore et d'agents correcteurs du milieu est généralement nécessaire (Mills, 2003). La biostimulation implique également des apports d'eau pour assurer un taux d'humidité suffisant et d'oxygène (conditions aérobies) ou autres éléments accepteurs d'électrons (conditions anaérobies), et parfois l'amélioration des conditions physico-chimiques du sol pollué (Chaplin, 2002).

- **Bioaugmentation** : c'est l'adjonction des micro-organismes et d'enzymes spécifiquement élevés et adaptés pour digérer un type précis de polluants en vue d'améliorer le taux de bioremédiation du sol. Elle s'avère particulièrement intéressante dans les cas de bioremédiation de polluants très récalcitrants (Chaplin, 2002). Parmi les méthodes de traitements in-situ, le **Bioventing** consiste à aérer (aération forcée) la zone non saturée pour stimuler les micro-organismes du sol. L'injection d'air favorise le développement de la biomasse et la volatilisation des produits organiques volatils. Selon la nature des polluants (Vogel, 2001), ce traitement permet d'atteindre des rendements d'élimination de 90% toutefois les temps de 15 biorestoration peuvent s'étaler sur plusieurs mois voire même dans certains cas sur deux - trois ans (Arrar, 2007). Les méthodes de traitements in-situ comportent :

- **Bioventing**: la zone non saturée est aérée (aération forcée) pour stimuler les micro-organismes du sol. L'injection d'air favorise le développement de la biomasse et la volatilisation des produits organiques volatils. Selon la nature des polluants (Vogel, 2001), ce traitement permet d'atteindre des rendements d'élimination de 90% toutefois les temps de 15 biorestoration peuvent s'étaler sur plusieurs mois voire même dans certains cas sur deux - trois ans (Arrar, 2007).

Les méthodes ex-situ regroupent :

- **Land farming** : consiste à traiter le matériau pollué comme un sol agricole, le traitement étant effectué sur de minces couches d'environ 0,4m d'épaisseur. Donc, de larges surfaces sont nécessaires si on dispose de grandes quantités de sol à traiter, et ce dernier est placé sur des couches en béton, en argile ou même sur des feuilles métalliques pour éviter la contamination des nappes phréatiques. Cette technique nécessite l'ajout de fertilisants et un labourage à des intervalles réguliers (Chaplin, 2002).

- **Compostage** Le compostage consiste à mélanger les déchets à du compost et du fumier. Le tout est ensuite labouré afin de permettre le contact entre toutes les composantes et de conserver des conditions aérobies. Après le mélange, la matrice est recouverte par une membrane pour protéger la pile et encourager la croissance des bactéries.

- **Biopile** : Les biopiles sont une variante améliorée du procédé par épandage. La biodégradation par biopile agit dans un milieu où la température, l'oxygène et les nutriments sont contrôlés. Les matières solides contaminées sont disposées sur une surface imperméable en piles de 2 à 3 mètres d'épaisseur. Les piles sont aussi recouvertes d'une toile étanche. Un système de tuyauterie, placé à l'intérieur des piles, distribue les nutriments et les substances nécessaires à la dégradation des contaminants. Un autre système de tuyauterie sert à capter les composés organiques volatils pour un traitement secondaire.

Les biopiles permettent de traiter efficacement les sables et les graviers contaminés par des hydrocarbures légers à moyennement lourds (Cloutier, 1998). Le tas à traiter sera recouvert d'une membrane imperméable, et la gestion des entrées/sorties des phases liquides et gazeuses devra être parfaitement maîtrisée. A la base du tas, un système de tuyauterie est installé dans une couche drainante (gravier), il permet une aération efficace selon une répartition régulière.

Au sommet du tas, un dispositif d'aspersion est mis en place ; il servira à humidifier et, éventuellement, à ajouter des nutriments et/ou des micro-organismes. Enfin, l'ensemble est isolé de l'extérieur par une membrane imperméable (**Jourdain, 2007**).

• **Bioréacteurs** : Ce sont des systèmes généralement composés de réservoirs contenant une biomasse fixe ou en suspension et qui opèrent en conditions aérobies ou anaérobies. Les matières contaminées peuvent être mélangées avec de l'eau pour réduire la charge contaminante ou former une boue.

De l'air et des nutriments sont ajoutés pour amorcer la biodégradation. L'ajout de produits chimiques est parfois utile pour déloger les contaminants fixés aux particules. Le contrôle de la biomasse par l'addition de micro-organismes est nécessaire pour maintenir un niveau optimal d'enlèvement. Les bioréacteurs peuvent traiter des liquides, des boues et des sols contaminés par des composés de poids moléculaires élevés, tels que l'essence, le diesel et les huiles lubrifiantes. Les biomasses ont même la capacité d'adsorber les métaux par le biais de la bioadsorption/bioaccumulation (**Cloutier, 1998**).

♣ **Bioréacteurs à boues activées** Dans les bioréacteurs à boues, le sol tamisé au préalable est mis en suspension dans l'eau moyennant une agitation mécanique, avec des pourcentages de solide compris entre 20 et 70% en masse (**Barooah, 1999**). Les vitesses d'agitation utilisées doivent être réduites mais suffisantes pour maintenir le sol en suspension et réduire le cisaillement du floc microbien. En général, l'aération est assurée par de l'air comprimé à partir des diffuseurs situés au fond du réacteur. L'air est saturé en eau au préalable pour réduire les pertes par évaporation et les débits d'air sont ajustés pour maintenir une teneur en oxygène dans le réacteur proche de celle de saturation, c'est-à-dire approximativement de 6,5 mg/L, la teneur en oxygène étant directement liée au débit d'aération (**Nano, 2003**).

La circulation d'air et la vitesse d'agitation sont des facteurs importants affectant l'efficacité de la biodégradation dans les bioréacteurs à boues. L'aération combinée à un système d'agitation vise à améliorer les transferts d'oxygène et les contacts entre les phases biotiques et abiotiques. Des études ont comparé l'influence de deux méthodes d'aération (labourage, aération forcée) en présence et en l'absence d'agents de tassement utilisés pour augmenter la porosité dans le cas d'un sol pollué à 10% d'hydrocarbures totaux de pétrole (TPH) durant 30 semaines. La teneur en TPH diminue dans tous les cas tandis que la présence d'agents de tassement accélère le processus de bioremédiation. La cinétique est beaucoup plus importante durant les 12 premières semaines du traitement où les TPH ont diminué de 82% dans le cas le plus favorable comparé à 33% dans le cas le plus défavorable (**Nano, 2003**).

Bioréacteurs en phase solide

Dans les bioréacteurs en phase solide, l'eau est introduite pour maintenir un taux d'humidité suffisant et constant. Ce type de bioréacteur est peu coûteux, il exige une faible quantité d'énergie pour l'aération forcée ce qui rend la bioremédiation en phase solide plus attrayante car plus rentable même lorsque les durées de traitement sont très longues. Toutefois, l'enlèvement non uniforme des hydrocarbures, les faibles cinétiques et taux de biodégradation ; attribués à une distribution non homogène des nutriments et des micro-organismes dans le sol ; réduisent souvent l'efficacité de traitement en phase solide (**Samson, 1997**).

PROCEDES COMBINES DE TRAITEMENT

III- Procédés combinés :

Le début du couplage a vu le jour vers les années 2000. En effet le couplage des procédés entre eux, on cite les travaux de **Dercová et al, (1999)** qui fut l'un des premiers à ouvrir la porte à un nouveau type de procédés de dépollution. En effet la présence de pollution organique récalcitrante Pop_s avec leur durée de dégradation lente et leur résistance ainsi que leur toxicité (**Xie et al. 2010**) a poussé depuis quelques années à des recherches sur ces procédés en vue de leur efficacité et leur rendement ainsi qu'à leur coût et durée de décontamination.

III-1 Intérêt :

Étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement par certains produits récalcitrants comme les HAP, plusieurs techniques de traitement ont été développées. Parmi ces techniques, les Procédés combinés sont de plus en plus utilisés en vue de leur coût de traitement amoindri ainsi qu'aux résultats apportés.

Des recherches plus récentes indiquent que la combinaison du traitement chimique et biologique de remédiation augmente l'efficacité de l'enlèvement des POP de différentes manières, contrairement aux autres techniques de dépollution qui ont recours à l'excavation des sols contaminés, sont l'incinération ou le confinement, la bio-remédiation transforme les contaminants en des formes moins dangereuses dans un cadre écologique (**Ward et al, 2003**).

III-2- Procédés combinés pour les sols :

Le **Tableau III.1** nous résume quelques différentes recherches et résultats trouvés et rapportés par différents auteurs dans le traitement des sols par procédés combinés ainsi qu'aux conditions de traitement.

Tableau III.1 : compilation bibliographique des études sur les technologies chimiques intégrées pour l'élimination des POP.

Technologie	Paramètres étudiés	Résultats	Références
Ozonation et boues activées	Dégradation des HAP	79% et 83% d'enlèvement de HAP dans les réacteurs en série	Arodí, 2005
Photocatalyse (TiO ₂ /hv) et biodegradation	Dégradation des CTN	Taux max d'enlèvement 97.55%	Minghui et al 2016
FL pré-oxidation et atténuation naturelle	Suppression de PAH	Combinaison de FL et biorestauration a entraîné la plus forte élimination des HAP (94%) dans le sable. Pré-ozonation intégrée et biorestauration a été plus	Kulik et al, (2006)

		prononcée pour l'enlèvement des HAP.	
CF pre-oxidation et Bioaugmentation	Biodégradabilité de Baa et le principal produit de réaction Baa -7, 12 -dione	Oxydation Fenton améliore la biodégradabilité de Baa par Baa -7 , 12 -dione , dans lequel 98% des Baa -7 , 12 -dione étaient dégradé après 63 jours par rapport à seulement 12% de la société mère de composé Baa	Lee et Hosomi, (2001)
CF pre-oxidation et bioaugmentation	Amélioration de la microbien transformation de ANT et BaP après pré -oxydation Avec un tensioactif non ionique	Taux de transformation de varie entre 9,2 à 12,4 mg / jour pour le traitement chimique et biologique combiné, par rapport à 2/1 à 7/4 mg / jour pour la biorestauration seule	Nadarajah et al, (2002)
MF pre-oxidation suivie par bioaugmentation ; bioaugmentation suivie par oxydation.	Compatibilité des CF et MF avec l'écosystème du sol	> 98% de HAP a 2- ou 3 cycle et 70-85 % de HAP a 4- ou 5 –cycle dégradé, tout en maintenant le pH à environ 6-6,5. Catéchol (82,5 mg) et de l'acide gallique (141 mg) étant le plus approprié des CA. la Biodégradation suivie d'une oxydation MF était Supérieure à la séquence inverse d'ordre dans la dégradation des HAP dans le sol	Nam et al, (2001)
oxydation Fenton avec non - ionique agent tensio-actif et, atténuation naturelle	Faisabilité de Fenton - ionique surfactant pour biorestauration amélioration	les microorganismes du sol autochtones ont pu minéraliser PHE et PYR mais pas les BaP . Aucun effet inhibiteur de l'oxydation Fenton n'a été observée sur la minéralisation bien H2O2 et non spécifique, les radicaux formés étaient soupçonnés d'être toxiques pour micro-organismes	Piskonen et Itavaara, (2004)

CF suivie par Bioremediation aérobie	Suppression de PAH	Biodégradation a été influencée par les HAP hydrophobie. HAP tri-cycliques étaient plus sensibles au traitement, tandis que les HAP de poids	valderrama et al, (2009)
--------------------------------------	--------------------	--	---------------------------------

		moléculaire plus élevé ont été éliminés de manière moins efficace. le traitement combiné a entraîné une élimination maximale de HAP de 75% avec 30 % d'augmentation en raison de la biodégradation	
MF suivie par biodégradation aérobie	PCB minéralisation	Les PCB n'ont pas été minéralisés pendant le traitement Fenton mais on produit une série de produits solubles dans le liquide surnageant. Après 15 jours, la biodégradation aérobie subséquente produit 72 % des produits minéralisés générés à partir du processus Fenton	Manzano et al, (2004)
CF suivie par biodégradation	Fe ²⁺ + / H ₂ O ₂ rapport molaire, cinétique de la réaction	Pour H ₂ O ₂ < 1 M, l'effet d'oxydation Fenton a été amplifié avec augmentation du rapport Fe ²⁺ + / H ₂ O ₂ . constantes de vitesse d'élimination des BPC diminue avec l'augmentation du nombre de substituants chloré et le poids moléculaire, mais a diminué avec octanol inférieure / coefficient de partage de l'eau	Dercová et al, (1999)
EK- Fenton dans la cellule EK	Faisabilité d'intégration d'EK-Fenton	Destruction de 99% des PHE, indique l'efficacité d'intégrée EK- Fenton dans la dégradation des PAH dans kaolinite	Alcántara et al, (2008)

L'enchaînement des traitements de dépollution des sols peut se faire de plusieurs manières dans chaque cas des exemples de travaux sont fournis ainsi que les résultats de leurs recherches

III-2-1 Oxydation chimique puis biologique :

Silva castro et al (2013) L'étude a porté sur l'assainissement des sols pollués par une pollution artificielle récente au diesel à une teneur de 20g/kg de sol sec, en utilisant un traitement Fenton like

couplé avec de l'engrais NPK inorganique ("Fenton like + NPK"). Le traitement chimique et laisser pendant 14 jour après l'ajout des réactifs de Fenton puis Le traitement biologique suis avec l'ajout des engrais et est suivi pendant 28 jours.

L'unité pilote a été conçu pour permettre la création de trois zones : 1) la surface : d'une teneur en humidité inférieure à 10 %, ce qui correspond aux 10 premiers cm ; 2) une zone non saturée : situé entre 10 et 45 cm, et ayant une teneur en humidité de 25 à 30%, 3) une zone saturée de 25 cm d'épaisseur et avec une humidité teneur supérieure à 30%.

L'étude c'est effectuées dans une installation pilote contenant 1 m³ de sol sableux, placés à l'extérieur à une température comprise entre 5 et 10 ° C. Les résultats ont montré que les engrais NPK en post-traitement ont stimulé l'activité microbienne et a apporté un plus à l'enlèvement des TPH.

Traitement Fenton + NPK a augmenté au total l'efficacité de suppression des hydrocarbures pétroliers (TPH).

Une installation témoins d'atténuation naturelle a éliminé 49% des TPH dans la couche de surface, 23% de TPH dans le non saturée couche et 4% de la TPH dans la couche saturée pendant les 28 jours de traitement, tandis que le pourcentage enlevé de TPH après traitement NPK + Fenton était de 58%, 57% et 32%, respectivement.

En conclusion, la biostimulation comme une étape de post-traitement dans l'oxydation chimique, est une solution efficace pour assainir les sites pollués par des hydrocarbures.

Valderrama et al, (2009) Une étudié sur la possibilité d'utiliser l'oxydation Fenton pour éliminer les hydrocarbures adsorbés aromatiques polycycliques (HAP) dans des échantillons de sol âgés avec de l'huile de créosote, la pollution a été estime d'une ancienneté de 20 à 30 ans.

Le dosage optimal des réactifs a été déterminé par une méthode statistique, la composite centrale rotative expérimentale conception. L'élimination maximale des HAP était de 80% avec un rapport molaire de l'oxydant / catalyseur égal à 90: 1.

En général les HAP de bas poids moléculaire (3 cycles) ont été dégradés plus efficacement que les HAP de poids moléculaire élevé (4 et 5 cycles).

La Cinétique de la décomposition de peroxyde d'hydrogène a été étudiée en présence de KH₂PO₄ en tant que stabilisant. Les données cinétiques ont été ajustées à un modèle simple, le pseudo-premier ordre qui décrit la décomposition du peroxyde d'hydrogène. La dégradation cinétique des HAP a également été étudiée, et a démontré que le peroxyde d'hydrogène non stabilisé a été consommé en moins de 30 min, tandis que l'élimination des HAP est poursuivie pendant 24 h.

Un traitement biologique chimique combinée a été réalisée et se sont révélés être dépendants de l'étape de pré-oxydation. Les doses de réactifs différents (H₂O₂: Fe) ont été utilisées (10, 20, 40, 60: 1) dans l'étape de prétraitement. Un excès de peroxyde d'hydrogène a donné lieu à une élimination biologique pauvre, ainsi que le rapport molaire optimal de H₂O₂: Fe pour le procédé combiné est de 20: 1. Le traitement combiné a entraîné une élimination des HAP total maximum de 75% avec une augmentation de 30% dans l'élimination en raison de l'étape de biodégradation. L'échantillon avec la plus grande l'élimination des HAP dans l'étape de pré-oxydation ne conduit à aucune augmentation supplémentaire de l'élimination par le traitement biologique.

Le traitement biologique c'est effectuer dans des conditions aérobie, l'apport en O₂ c'est fait par pompe dont le débit a été préalablement étudié, dans des conditions de pH de 4 avec apport en nutriment

De son travail valderrama a tiré la conclusion suivante :

Une peroxydation chimique plus agressive ne favorise pas le traitement biologique.

Les propriétés physico-chimiques des polluants étaient un facteur important dans l'élimination des HAP comme ils influencent chimiques, les traitements biologiques et combinés.

Le traitement combiné n'a pas dépassé le traitement conventionnel Fenton seul au meilleur des cas il a pu atteindre 75% mais ceci peut être expliqué par les conditions de pH relativement acide

III-2-2 Oxydation biologique puis chimique :

Nam et al (2001) L'étude a porté sur la faisabilité et l'amélioration du traitement biologique par bioaugmentation couplé avec procédés Fenton modifié dans l'élimination des HAP dans deux cas :

1-peroxydation Fenton puis bioaugmentation

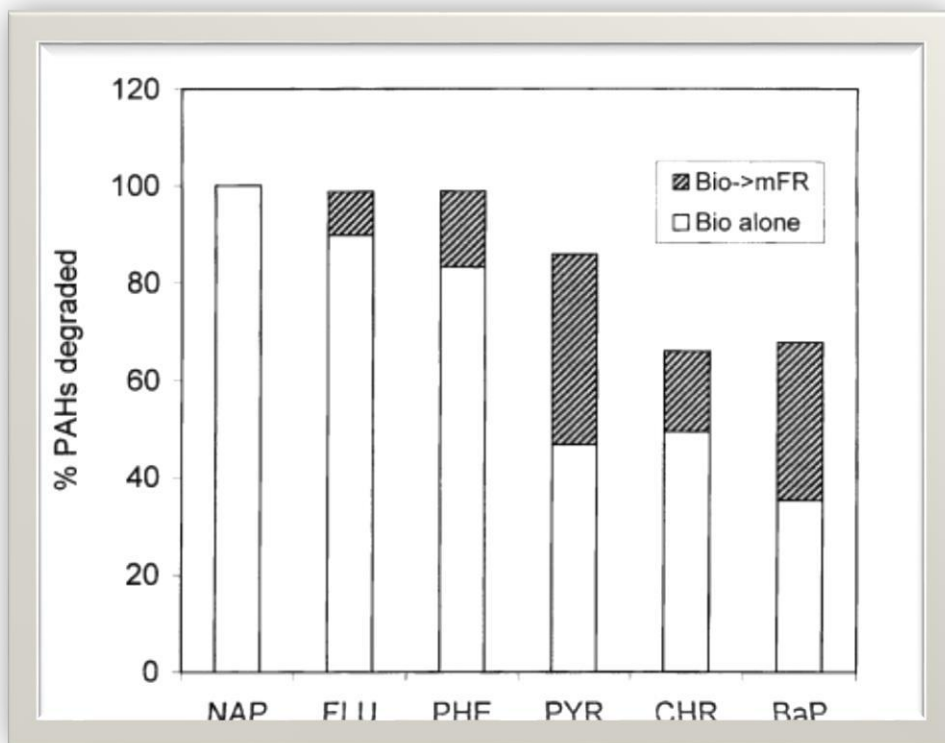
2-bioaugmentation suivi par un post-traitement Fenton

Le consortium bactérien a été préparé au préalable dans un milieu de culture sélectif pour isoler le microorganisme dégradeur des HAP. Les réactifs de Fenton sont le H₂O₂ (30% w/v) et la source de fer FeSO₄ à un rapport de H₂O₂/Fe de 10/1, les agents chélateurs utilisés sont du catéchol ou de l'acide gallique pour assurer des conditions opératoires de pH proche de la neutralité et ainsi permettre le développement microbiens et ne pas porter atteinte au sol. Les conditions de pH du milieu ont été maintenues de 6 à 6.5. La biodégradation a été effectuée pendant 4 semaines à température ambiante avec agitation

Les résultats obtenus ont montré que la bioaugmentation suivie par un post-traitement par Fenton modifié a apporté de meilleurs résultats. Plus de 98% des HAP bi et tricyclique ont été dégradés et entre 70 à 85% des HAP à 4 et 5 cycles ont été dégradés.

L'étude a montré que les deux séquençages de traitement ont donné les mêmes résultats pour ce qui concerne les HAP bi et tricyclique la différence a été sur les plus lourdes chaînes.

La **Figure III.1** montre l'amélioration apportée par le traitement combiné comparé au traitement chimique seul.



Nb de cycles : 2 3 3 4 4 5

FIGURE III.1 taux de HAP dégradé suivant le couplage d'oxydation chimique et biologique pour différent composé .

III-2-3 Oxydation chimique et biologique simultanément :

Venny et Suyin et al (2012) Ce travail met l'accent sur l'assainissement des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contaminés au sol à l'aide du Fenton modifier (MF) couplé avec des traitement biologique : atténuation naturelle et biostimulation

le sol est contaminé artificiellement, l'étude se fait dans une colonne garnie et un système de livraison de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) simulant le rinçage in situ du sol qui est plus représentatif des conditions sur le terrain. L'efficacité des paramètres du procédé H₂O₂ / sol, Fe³⁺ / sol, CA / rapports de poids du sol et le temps de réaction ont été étudiés et optimisé durant l'étude.

L'oxydation Fenton a donné avec 3 heures de réaction des taux de décontamination de HAP de 79,42% et 68,08% pour les parties supérieure et inférieure de la colonne de sol, respectivement.

Les effets de l'atténuation naturelle et biostimulation processus de post-traitement à l'assainissement du sol contaminé par les HAP étaient également étudié. Dans tous les cas, 3-cycle aromatique PAH (phénanthrène) était plus facilement dégradé que cycle 4-aromatique (fluoranthène) quelle que soit l'approche de bioremédiation. Les résultats ont révélé que les deux l'atténuation naturelle et biostimulation pourraient offrir remarquable amélioration de jusqu'à 6,34% et 9,38% en HAP absorptions respectivement après 8 semaines de la période d'incubation.

Minghui et al (2016) dans cette étude, un roman chlorothalonil (CTN) dégradant la souche

bactérienne CDS-8, identifié comme *Pseudomonas* sp., a été combiné avec le dioxyde de photocatalyseur titane (TiO₂) pour la dégradation CTN dans le liquide et le sol.

Après une incubation de 7 jours, 90,73% du RCT a été retiré du milieu de sels minéraux (MSM) CDS-8 la condition optimale à pH 7,0 et 30 °C. biodégradation simple ou dégradation photocatalytique ne pouvait pas dégrader CTN complètement, et de nombreux métabolites intermédiaires toxiques et persistants sont restés. Cependant, traitements biologiques-photocatalytique simultanées pourraient nettement supprimer CTN et de réduire le produit chimique la demande en oxygène (DCO), qui n'a pu être retirée par biodégradation simple ou dégradation photocatalytique.

Dans MSM, le traitement par CDS-8/40 mg L⁻¹ TiO₂ a montré le taux d'élimination de DCO le plus élevé (84,10%). En outre, combinés CDS-8 traitements / TiO₂ pourraient effectivement dégrader CTN dans le sol. Dans les traitements avec CDS-8/20 mg kg⁻¹ TiO₂ du sol, le taux maximum de retrait CTN atteint 97,55% dans les sols transformés. Cependant, Avec CDS-8/40 mg kg⁻¹ TiO₂ du sol, le taux d'enlèvement CTN maximale (94,94%) a été trouvé dans le sol statique.

Les traitements biologiques photocatalytiques combinés ont fourni un autre candidat prometteur pour l'assainissement des sites contaminés CTN.

III-3 Procèdes combinés pour les eaux :

En vue de la préoccupation mondiale pour le développement de la réutilisation de l'eau principalement axées sur l'agriculture et l'industrie. Dans ce contexte, les processus d'oxydation avancée (POA) sont considérés comme une technologie de traitement de l'eau hautement concurrentiel pour l'élimination de ceux organiques polluants non traitables par des techniques classiques en raison de leur stabilité et / ou faible élévée chimique biodégradabilité. Bien que l'oxydation chimique pour la minéralisation complète est généralement coûteuse, son combinaison avec un traitement biologique est largement rapporté à réduire les coûts d'exploitation.

On retrouve plusieurs recherche dans la literature qui font appel au procédés combiné, le **Tableau III.2** nous donne quelque travaux sur ce sujet avec les resultats obtenu :

Tableau III.2 : compilation bibliographique de different travaux sur les procedes cobinés de traitement appliqués au rejet industriel .

reference	Polluants ciblé	POA employé	Degradation biologique	resultats
Rafin et al. (2009)	Hydrocarbures polycycliques Benzo[A] pyrène	Processus Fenton	Biodégradation avec du <i>Fusarium solani</i>	Degradation de 25 % de benzo [a] pyrène
Entezari and Pétrier (2003)	Phenols substitué	sonolyse	Traitement des enzyme	Méthode combinée plus efficace pour le phénol et ses dérivés halogénés,

Lee et al. (2009)	L'osmose inverse de la saumure de l'eau installations de remise en état	ozonation	Système de charbon actif biologique	Resutat du Système combiné obtient le triple du rendement du processus charbon actif biologique seul
Torres et al. (2003)	5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone (AMBI)	Oxidation electrochimique	Réacteur biologique a lit fixe	100% de dégradation AMBI. Solution pré-traitée finalement biocompatible
Sarria et al. (2001)	Eaux industriels polué par du AMBI	H ₂ O ₂ /hv, TiO ₂ /H ₂ O ₂ /hv, Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ and Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /hv	Réacteur a lit fixe	100% AMBI degradation. 80.3% of TOC removed
Sarria et al. (2003a)	Eaux industriels polué par du AMBI	Fe (III) processus photo-assisté	Réacteur a lit fixe	80% of AMBI eliminated 90% of TOC removal dans le systeme combiné
Chen et al. (2009)	Di-(2-ethylhexyl) phthalate	Photo-fenton (lampe de mercure)	Reacteur a lit fixe	Efficacité < 80%
Nadarajah et al. (2002)	HAP	Processus Fenton	Culture bacterienne mixte	Degradation de 80 à 85% des HAP

Gonze et al. (2003)	Eaux usés de papeterie	Ultraon	Boues activé	Le traitement combiné est inefficace pour concentré de baseles eaux usées de l'usine de papier L'acidification de la solution accélère l'oxydation et la minéralisation le taux de biodégradabilité améliorée à la fin de la processus combiné
---------------------	------------------------	---------	--------------	---

Bijan and Mohseni (2005)	Eaux usés de papeterie	ozonation	Récteur biologique en batch	20% d'enlèvement des composés organiques dans l'ozonation prétraitement. enlèvement de COT de 30% au cours de processus biologique
Balcioglu et al. (2006)	Eaux usés de papeterie	ozonation	réacteur en batch séquentiel	rapport DBO5 / DCO a augmenté de 0,16 à 0,32 87% Taux d'élimination AOX
Bijan and Mohseni (2008)	Eaux usés de papeterie	Ozonation (prétraitemet membranaire)	Boues activé	La biodégradabilité des eaux usées au cours l'oxydation par l'ozone a augmenté significativemet

Park et al. (2001)	Diméthylsulfoxyde (largement utilisé dans la fabrication de produits électroniques, les polymères, des colorants, des membranes, etc.)	Processus Fenton	Biosystème de boue activé	degradation de 90% le système a été jugé non efficace en vue des objectifs fixés
Toor and Mohseni (2007)	Désinfection des sous-produits (Trihalométhanes et les acides haloacétiques)	UV-H2O2	Système de charbon actif biologique	Le traitement combiné a montré une réduction de 43%, 52% et 59% pour la désinfection des sous-produits, TOC et UV254, respectivement

Zeng et al. (2000)	Hydrocarbures polycycliques Benzo[A] pyrène	ozonation	Benzo(a)pyrène	Effluent non-toxic pour E. coli finale BOD5 / COD = 0.43
--------------------	--	-----------	----------------	--

Les principales conclusions sont arrivés à partir de l'évaluation globale de la littérature sont que plus de travail doivent être fait sur la cinétique de dégradation et réacteur modélisation du processus combiné, ainsi que la dynamique de l'attaque initiale sur les contaminants primaires et la production d'espèces intermédiaires. En outre, de meilleurs modèles économiques doivent être développés pour estimer le coût de ce processus combiné varie selon les caractéristiques spécifiques d'eaux usées industrielles, l'ensemble l'efficacité de la décontamination et le coût relatif de l'AOP par rapport à un traitement biologique. (Oller .I et al, 2011)

On retrouve dans la littérature les **Travaux de Oller .I et al 2011** qui Etudie la combinaison des POA (comme un prétraitement ou post-traitement stade) et la biorestauration

Technologies pour la décontamination d'une large gamme d'eaux usées industrielles synthétiques et réelles. Spécial l'accent est également mis sur les études récentes et des systèmes combinés à grande échelle développés en Méditerranée pays pour le traitement des eaux usées non-biodégradables et de réutilisation.

III-4 comparaison procédés appliqué seul et combinés

Pour mettre en évidence l'importance de notre étude nous avons fait une comparaison entre les certains résultats des procédés appliqués seul, aux résultats des procédés combiné dans des conditions presque similaire

III-4-1 Procèdes biologique

Tableau III.4 : quelques travaux sur les procédés de traitement seul et combiné d'élimination d'hydrocarbures pétroliers.

traitement	Duré de traitement	condition	résultats	références
biostimulation	10 semaines	Température ambiante, sans agitation, pH 7,5	Enlèvement de 60% des TPH	Manli et al, 2016
bioaugmentation	10 semaines	Température ambiante, sans agitation, pH 7,5	Enlèvement de 34% des TPH	Manli et al, 2016
Fenton Modifier et atténuation naturelle	Incubation de 4 à 8 semaines	Température a 20°C, sans agitation, sans ajustement de pH	Meilleur taux d'enlèvement de HAP a 94%	Kulik et al, 2006

Ces résultats corroborent les travaux de **Eriksson et al, (2003)** on reporter que la biodégradation in situ des POP se fait de façon très lente, la présence des POP réduisent la biodisponibilité des bactéries (**Carmichael et al, 1997**) et (**Nam et al, 1998**). **Kanel et al. (2003)** on dit que la bioremédiation seul n'est pas un procédé fiable en terme de temps pour le traitement des POP.

III-4-2 Procèdes chimique

Tableau III.5 : quelques travaux sur les procédés de traitement d'oxydation chimique seul dans l'élimination des POPs.

traitement	Durée de traitement	condition	résultats	référence
Fenton like	90 heures	pH compris 7 a 9, temperature ambiante	Enlevement de 70 a 99% des POP	Kulik et al, 2006
Fenton modifier	150 heures	pH compris 0,9 a 9, température non spécifié	Enlèvement de 75,3 a 88,5% des POP en fonction de l'agressivité de l'oxydation	Jung .Y.S et al, (2009)

Nous observons que les procédés d'oxydation chimique appliqué seul offre de très bon résultats, mais comme cité dans les travaux de **OLLER .I et al (2011)** :

« **Les POA peuvent aboutir à une minéralisation complète de la pollution organique, mais elle s'accompagne d'un cout élevé, pour limité les couts un couplage avec un procédés biologique est suggéré.** »

CONCLUSION

GENERALE

Les activités industrielles sont à l'origine, en grande partie, de la pollution des sols par des produits organiques récalcitrants considérés comme étant très dangereux pour l'homme et son environnement. Présents dans de nombreuses sources de pollution (déchets d'usines, transports, déversements accidentels, ... etc.), les HAP, considérés comme mutagènes et cancérigènes, ont une tendance à s'accumuler dans les sols.

Aujourd'hui, plusieurs techniques de réhabilitation des sols ont fait leur apparition afin d'essayer de restaurer les sites pollués ou dans un premier temps de limiter les risques de propagation de ces pollutions vers les eaux souterraines (Boudouch, 2009).

L'objectif de ce travail est de présenter les nouvelles techniques de remédiation, à savoir : la combinaison entre les procédés d'oxydation chimique et les procédés de bioremédiation. Ces procédés, initialement développés pour le traitement de l'eau, sont maintenant largement appliqués pour le traitement des sols pollués du fait de leur grande efficacité à dégrader les composés organiques récalcitrants (Simonot et Croze, 2012). Parmi les POA, le procédé Fenton est l'un des plus performants pour le traitement des HAP. De plus, les réactifs qu'il utilise sont simples à manipuler et les produits d'oxydation qu'il génère sont sans danger pour l'environnement. Quant aux procédés biologiques, ils sont utilisés depuis longtemps dans la remédiation mais on leur limite face au polluants récalcitrant à longue chaîne ou polycycliques.

Le couplage entre les procédés à donner des résultats très intéressants et dans chaque cas une amélioration du rendement aussi légère soit-elle

C'est dans ce contexte, que nous avons donné une revue bibliographique sur l'application de nouveaux procédés, à savoir les procédés combinés (chimique et biologique) en vue de leurs résultats dans le domaine du traitement des polluants organiques récalcitrants dans les sols ou les eaux de rejets.

Le fait de changer le séquençage des divers traitements influe sur le résultat obtenu en fonction de la pollution traitée et de son ampleur.

Le procédé Fenton est largement utilisé dans le traitement des sols contrairement aux autres procédés ceci pourrait être dû à la difficulté de mise en œuvre de ces derniers dans le sol qui est très hétérogène.

En vue de toute la bibliographie présentée on conclut qu'il n'y a pas de traitement universel, donc le choix du traitement dépend en fonction de la pollution (son ampleur, sa toxicité, son âge)

BIBLIOGRAPHIE :

- Alcántara M.T., Pazos M., Gouveia S., Cameselle C., Sanroman M.A., (2008),** Remediation of phenanthrene from contaminated kaolinite by electromediation-Fenton technology, *J. Environ. Sci. Health Part A* 43 p 901–906.
- Aguilar. M. I, Sáez. J, Lloréns. M, Soler. A, Ortuño. J. F, Meseguer. V, Fuentes. A., 2005.***Chemosphere.* Vol. 58, 47-56.
- Antizar-Ladislao, B., Spanova, K., Beck, A. J. and Russell, N. J., (2008).** "Microbial community structure changes during bioremediation of PAHs in an aged coal-tar contaminated soil by in-vessel composting." *International Biodeterioration & Biodegradation* 61(4): 357-364.
- 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, (2007).
- Bais. N, Bouzaza. A, Guernion. P. Y, Laplanche. A., 2008** *Chem. Eng. Process. Process. Intensif.* Vol. 47, 316-322.
- Barooah M. et Borthakur H. P.,(1999).** Biodegradation of hydrocarbon in soil of upper Assam *Journal of the Indian Society of Soil Science*, Vol.47, N°1, pp 62-67.
- Berthelin, J., Leyval, C. and Toutain, F. (1994).** Biologie des sols : rôle des organismes dans l'altération et l'humification. *Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol.* M. Bonneau and B. Souchier. Paris, Masson: 143-237.
- Bliefert C., Perraud R., (2001).** Chimie de l'environnement : Air, eau, sols, déchets. De Boeck, 496 p.
- Boudouch Otmame,(2009).** Etude de la dépollution des sols par extraction sous pression réduite. Application au traitement des COV .
- Calvet R., (2000).** Le sol propriétés et fonctions, constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Tome 1. Edition France Agricole. Paris (France), 83-90.
- Calvet R., (2003).** Le sol : Propriétés et fonctions. Constitution, structure, phénomènes aux interfaces, Volume 1. Editions France agricole, Dunod, 455 p.
- Carmichael .L.M, Christman .R.F, Pfaender . F.K, (1997)** Desorption and mineralisation kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.* 31 pp 126–132.
- CHARISSOU M., SEDE Ph., 2009** LEJEUNE. Etat de l'art sur les potentialités des techniques de bioaugmentation dans le traitement des déchets, sédiments et sols pollués, , INSA de LYON, 101 p.
- www.record-net.org/record/RFpdf/Rap_record07-0417_1A.pdf
- Cázas F., Gautron, R., (1993),** Maîtriser les pollutions. Les éditions de l'environnement. Paris 307p
- Dercová K., Vrana B., Tandlich R., Šubová L.U, 1999** Fenton's type reaction and chemical pretreatment of PCBs, *Chemosphere* 39 p 2621–2628.
- Duchaufour Ph, (1998)** Réflexions sur les classifications des sols . *Etude et Gestion des Sols* 5,3. Pp. 201-205
- Engels Patrick., (2002).** PEDOLOGIE.
- Eriksson .M, Soderstern .E, Yu .Z, Dalhammar .G, Mohn .W.W, (2003)** Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons at low temperature under aerobic and nitrate-reducing conditions in enrichment cultures from northern soils, *Appl. Environ. Microbiol.* 69 pp 275–284.

- Faust B.C., Zepp R.G., 1993** Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters; *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2517-2522.
- Fenton H.J.H., 1894** Oxidation of tartaric acid in presence of iron; *Chem. Soc.*, 65, 899-910.
- Ferrarese.E, Andreottola.G, I.A.,(2008).** Oprea, Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation, *J. Hazard.Mater.* 52 ,128–139.
- Gabet.S,(2004).** Remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique, Thèse de doctorat, université de Limoges .
- Gallard H., DeLaat J., Legube B. (1998).** Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par FeII/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New J. Chem.* 22: 263-268.
- Ganz T, 2003,** Hepcidin, A key regulator of iron metabolism and mediator of anemia of inflammation, *Blood*, 102, 783-788.
- Gerhardt. K. E, Huang. X. D, Glick. B. R, Greenberg. B. M., 2009** *Plant Sci*, Vol. 176, 20-30.
- Girard .M.-C, Walter .C, Rémy . J.-C, Berthelin .J, Morel. J.-L, (2011).** *Sols et environnement.* (Dunod).
- Glazer A.N., Nikaido H. (1995).** Microbial Biotechnology. In *Fundamentals of Applied Microbiology.* Berkeley: Freeman W.H and Company, 608p.
- Haber F., Weiss J.J., 1934** The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts; *Proceeding of the Royal Society London*, 147, 332-351
- Henze M., Harremoes P., la Cour Jansen J., Arvin E.,** Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes, 3rd ed., Springer- Verlag: Berlin, Germany, 2002.
- Hoyle . B. L, Scow. K. M, Fogg G. E et Darby. J. L,(1995).** Effect of carbon: nitrogen ratio on kinetics of phenol biodegradation by *Acinetobacter johnsonii* in saturated sand, *Biodegradation*, Vol.6 N°.4 , P283-293.
- Imamura A., Hirao K., 1979** A molecular orbital approach to the electrophilicity of H and ·OH radical, *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 52 (1979) 287-292.
- Iqbal, J., Metosh-Dickey, C. and Portier, R. J., (2007).** "Temperature effects on bioremediation of PAH and PCB contaminated south louisiana soils: a laboratory mesocosm study." *Journal of Soils and Sediments* 7(3): 153-158.
- Janzen E. G., Kotake Y., Hinton R.D.,** Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN type spin traps, *Free Radic. Biol. Med.* 12 (1992) 169-173.
- Jung .Y.S, Lim .W.T, Park .J.Y, Kim .Y.H, (2009)** Effect of pH on Fenton and Fentonlike oxidation, *Environ. Technol.* 30 p 183–19.
- Kanel .S.R, Neppolian .B, Choi .H, Yang .J.W, (2003)** Heterogeneous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: kinetics, mechanism and implication, *Soil Sediment Contam.* 12 pp 101–117.
- Kohler, D., (1991),** Espaces sous hautes surveillance dans la Ruhr, *Etudes foncières* n°52, pp40-46.
- Kulik .N, Goi .A, Trapido .M, Tuhnaken .T, (2006)** Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil, *J. Environ. Manage.* 78 p382–391.
- Land E.J., Ebert M.,** Pulse radiolysis of aqueous phenol, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1181-1190.
- Laurent F., 2012** Impact de l'oxydation chimique et de la refunctionalisation sur des

paramètres physicochimiques et biologiques de terres contaminées aux HAP ; Ecole Doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement Laboratoire des Interactions Microorganismes Minéraux Matière Organique dans les Sols Université de Lorraine-CNRS, 2012.

Lawrence K., 2010. Handbook of industrial and hazardous wastes treatment. Chapter 14. p.519.

Lerche .D, van de Plassche .E, Swegler A., Balk F., (2002). Selecting chemical substances for the UN-ECE POP Protocol. *Chemosphere*. [Online]. 47. pp. 617–630. Available: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00028-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00028-0)

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

Manli et al, 2016, Bioaugmentation and biostimulation of hydrocarbon degradation and the microbial community in a petroleum-contaminated soil, *International Biodeterioration & Biodegradation* 107 p 158-164.

Manzano M.A., Perales J.A., Sales D., Quiroga J.M., 2004 Catalyzed hydrogen peroxide treatment of polychlorinated biphenyl contaminated sandy soils, *Water Air Soil Pollut.* 154 p 57–69.

Mirsal I. A., (2008) Soil pollution : origin, monitoring et remediation ; 2ème édition, Springer, Berlin, p.301.

Møller .J, Gaarn .H, Steckel .T, Wedebye .E. B et Westermann .P,(1995).Inhibitory effects on degradation of diesel oil in soil-microcosms by a commercial bioaugmentation product, *Bulletin Environmental Contaminant Toxicology*, 54, P913-918.

Myers .J.P, (2007) From silent spring to scientific revolution. *San Francisco Medical Society*. [Online]. Disponible :

<http://www.sfms.org/AM/Template.cfm?Section=Home&template=/CM/HTMLDisplay.cfm&ContentID=164>

Nadarajah N, Van Hamme J, Parnu J, Singh A, Ward O., 2002 Enhanced transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons using a combined Fenton's reagent, microbial treatment and surfactants. *Appl Microbiol Biotechnol*;59:540–4.

Nam .K, Chung .N, Alexander .M, (1998) Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene, *Environ. Sci. Technol.* 32 pp 3785–3788.

Nam .K, W. Rodriguez, J. J. Kukor, (2001) Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction, *Chemosphere* 45 pp 11-20.

Navacharen. A, Vangnai. A. S., 2011 *Int. Biodeterior. Biodegrad.* Vol. 65, 818-826.

Neilson, A. H. and Allard, A.-S. (2008). Environmental degradation and transformation of organic chemicals. Boca Raton (Florida), CRC Press, Taylor and Francis Group. pp 736

Neyens E and Baeyens J. A, 2003 review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater*, 98, 33-50.

Northup .A, Cassidy .D,(2008). Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry, *J. Hazard. Mater.* 152 , 1164–1170.

Nowak .B, Pająk J., Drozd-Bratkowicz M., G. Rymarz, 2011 *Int. Biodeterior. Biodegrad.* Vol. 65, 757-767.

O'Carroll.D, Sleep.B, Krol.M,Boparai.H,Kocur.C, (2012).Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Adv. Water Resour.*

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.02.005>>.

Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., 2011, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination, *Science of the Total Environment* 409 p 4141–4166

- Palmroth . M.R.T, Langwaldt . J.H, Aunola . T.A, Goi . A, Munster .U, Puhakka, Tuhkanen .T.A, (2006).**Effect of modified Fenton's reaction on microbial activity and removal of PAHs in creosote oil contaminated soil, *Biodegradation* 17, 131–141.
- Park S-J, Yoon T-I, Bae J-H, Seo H-J, Park H-J., 2001** Biological treatment of wastewater containing dimethyl sulphoxide from the semi-conductor industry. *Process Biochem*;36: 579–89.
- Paul E. A. & Clark F. E., (1996).** Soil microbiology and biochemistry. 2nd edition. Academic Press. San Diego, California (USA), 340.
- Pignatello J.J, Oliveros E., A. MacKay, 2006** Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Envi. Sci. Technol.* 36, 1-84; Erratum, 37, 2007, 273-275.
- R. Piskonen, M. Itavaara, 2004** Evaluation of chemical pretreatment of contaminated soil for improved PAH bioremediation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59 p 540–544.
- Porta M. et Zumeta E., (2002).** Implementing the Stockholm treaty on POPs. *Occup Environ Med.* [Online]. 59. pp. 651–652. Available: <http://dx.doi.org/10.1136/oem.59.10.651>
- Quénéa K., (2004).** Etude structurale et dynamique des fractions lipidiques et organiques réfractaires de sols d'une chronoséquence forêt/maïs (CESTAS, Sud ouest de la France). Thèse de Doctorat. Université de Paris 6 (France).
- Rafin C, Veignie E, Fayeulle A, Surpateanu G., 2009,** Benzo[a]pyrene degradation using simultaneously combined chemical oxidation, biotreatment with *Fusarium solani* and cyclodextrins. *Bioresour Technol*, 100:3157–60.
- Rivas J.F, Beltran J.F, Gimeno O and Frades J., 2001** *Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. J Agric Food Chem*, 49, 1873- 1880.
- Roger P. et Jacq V.,(2000).** Introduction à la bioremédiation des sols, des eaux et de l'air. Université de Provence Aix-Marseille 1. 99p.
- Sabate .J, Vinas .M et Solanas. A. M,(2004).**Laboratory-scale bioremediation experiments on hydrocarbon-contaminated soils, *International Biodeterioration& Biodegradation*, 54 , P19-25.
- Sanz J, Lombrana J.I, De Louis A.M, Ortueta M and Varona F.(2003)** *Microwave and fenton's reagent oxidation of wastewater. Environ Chem lett*, 1, 45-50.
- Sareh Rezaei Hosein Abadi, Mohammad Reza Sebzari, Mahmood Hemati, Fatemeh Rekabdar, Toraj Mohammadi. Desalination. 2011, Vol. 265, 222-228.**
- Silva-Castro .G, Belén R., Carlos P., Jaime L., Jesús G-L., 2013** Bioremediation of diesel-polluted soil using biostimulation as post-treatment after oxidation with Fenton-like reagents: Assays in a pilot plant, *Science of the Total Environment* 445–446 p 347–355
- Simon Parsons, 2004** *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, ISBN 1843390175
- Soltner D., (1992)** Les bases de la production végétale tome 2 : le sol, le climat, la plante ; météorologie, pédologie, bioclimatologie, 6ème édition Saintes-Gemmes-sur-Loire : Sciences et techniques agricoles, p 320.
- Soulas G., Codaccioni P., Fournier J. C., (1983).** Effect of cross treatment on the subsequent breakdown of 2,4-D, MCPA and 2,4,5-T in the soil. Behaviour of the degrading microbial populations. *Chemosphere*, 12 (7/8)pp 1101-1106.
- Tarayre. C.,(2012).**Bioremédiation de sols pollués aux hydrocarbures. Editions Universitaires Européennes. 116p
- Valderrama C.,Alessandri R.,Aunola T.,Cortina J.L. Gamisans X., Tuhkanen T., 2009,** Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials* 166 p 594–602.
- Viñas, M., Sabaté, J.,Espuny, M. J. and Solanas, A. M., (2005).**"Bacterial community

dynamics and polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during bioremediation of heavily creosote-contaminated soil." *Applied and Environmental Microbiology* 71(11): 7008-7018.

Venny, Suyin G., Hoon K., 2012, Modified Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils and the potential of bioremediation as post-treatment, *Science of the Total Environment* 419 p 240–249

Venny et al, (2012) . Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils, *Chemical Engineering Journal* 213 pp 295–317

Walling C.J., 1998 Intermediates in the reaction of Fenton type reagents, *Acc. Chem. Res.*, 31, 155-157.

Wang. J, Liu. G. F, Lu. H, Jin. R. F, Zhou. J. T, Lei. T. M., 2012 *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, Vol. 67, 73-77.

Ward. O.P, Singh .A, Hamme .J.V, (2003) Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 30 pp 260–270.

Wenzl T., Simon R., J. Kleiner, Auklam .E, (2006). *Trends Anal. Chem.*. [Online]. 25. pp. 716. Available:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2006.05.010>

Xie S. G., Sun W. M., Luo C. L., and Cupples A. M., (2010). Stable isotope probing identifies novel m-xylene degraders in soil microcosms from contaminated and uncontaminated sites. *Water Air Soil Pollut.* [Online]. 212. pp. 113-122. Available:

<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-010-0326-z>

Yanqiu Pan, Tingting Wang, Hongmei Sun, Wei Wang., 2012 *Sep. Purif. Technol.* Vol. 89, 78-83.

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

Yaron B., Calvet R., Prost R., (1996). *Soil pollution : Processes and Dynamics*. Springer, 313 p.

Ying Y. et al, (2005). *Chemosphere*. [Online]. 60. pp. 731. Available:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.001>