

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie Chimique

Projet de Fin d'Etudes
En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie Chimique

Thème

Dépollution des sols par oxydation avancée

Proposé et dirigé par :

Dr F. KIES

Dr F. MOHELLEBI

Etudié par :

Melle Soraya ZAOUIA

Soutenu le 21 Juin 2014, devant le jury composé de :

Mr T. AHMED-ZAID

Pr (ENP)

Président

Mme A. MEFTI

MCA (ENP)

Examinatrice

Mme S. HADDOUM

MAA (ENP)

Examinatrice

Mlle F. KIES

MCB (ENP)

Promotrice

Mme F. MOHELLEBI

MCA (ENP)

Promotrice

Mlle J. ARRAR

MCA (ENP)

Invitée

Promotion Juin 2014

يهدف هذا العمل لدارسة تطهير الأتربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات ، أولا مراجعة أدبية لطريقة فنتون ، قد قدمت ثم أجرى توصيف الخصائص الفيز وكيميائية لعينة من تربة أخذت من المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات ، التبرة لوثت بشكل مصطنع بعائلتين من الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات "النفثالين والفيلوران"، أخيرا تم تطبيق علاج فنتون لايك على مستوى المخبر لتطهير التراب الملوث اصطناعيا بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات.

يمكن هذا العلاج من إزالة الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات من التربة بمدورات عالية لتطهير عالي الجودة ، وهذا المرود يعتمد أساسا على طبيعة التلوث ، نسبة Fe / H_2O_2 ودرجة الحموضة.

الكلمات المفتاحية : تربة ، تلوث ، الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات ، النفثالين ، فيلوران مرود إزالة التلوث ، فنتون .

Résumé

Ce travail a pour objet l'étude de la décontamination des sols pollués par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Tout d'abord, une synthèse bibliographique sur le procédé Fenton a été présentée. Puis, une caractérisation physico-chimique d'un sol prélevé au niveau de l'ENP a été effectuée. Ce sol a été artificiellement pollué avec deux hydrocarbures de la famille des HAP : naphtalène et fluorène. Enfin, un traitement Fenton-like a été appliqué, au niveau laboratoire, pour la décontamination du sol artificiellement pollué par les HAP. Ce procédé de traitement permet d'éliminer les HAP du sol avec des rendements de dépollution assez élevée. Ce rendement dépend essentiellement de la nature de la pollution, du rapport molaire H_2O_2/fer et du pH.

Mots clés : Sol, HAP, naphtalène, fluorène, rendement de décontamination, Fenton.

Abstract

The objective of this work is to study the depollution of soils contaminated with Polycyclic Aromatic hydrocarbons (PAH). An overview of the theoretical background of the Fenton process was first presented. Then, the physicochemical characterization of the soil was first conducted. The soil was then artificially polluted with two polycyclic aromatic hydrocarbons: naphtalene and fluorene. Finally, a Fenton-like treatment was applied, at laboratory scale, for the decontamination of PAH polluted soils. This soil remediation process allows the removal of PAH from soil with high removal efficiencies. This efficiency essentially depends on the pollution nature, the molar ratio H_2O_2/fer and the pH.

Keywords : Soil, PAH, naphtalene, fluorene, efficiency removal, Fenton.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles dirigé par le Professeur C.E. Chitour, sous la direction de Mlle F. Kies et de Mme Mohellebi.

Au terme de ce projet je tiens à remercier en premier lieu mes deux promotrices : Mlle F. Kies et Mme F. Mohellebi pour leur disponibilité, leur expertise technique et scientifique, leurs conseils avisés, ainsi que leur soutien permanent qui m'ont permis de mener à bien mon étude.

Je tiens à remercier Mme F. Mohellebi, maître de conférences et directrice du département de Génie Chimique, qui a su nous offrir un cadre de travail sérieux et agréable durant mes années passées au sein du Génie Chimique.

Mes remerciements s'adressent également à Mr Ahmed-Zaid, professeur au département de génie chimique, qui nous fait l'honneur de présider ce jury, Mme A. Mefti, Maître de Conférences au Département du Génie Chimique et Mme S. Haddoum, Maître Assistante au département de Génie Chimique, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce modeste travail.

Je remercie également les enseignants et techniciens des départements de Génie Chimique, Génie de l'Environnement, et Génie Minier, plus particulièrement Mlle J. Arrar, Radia, Amine qui nous ont apporté leur précieuse aide.

Un grand merci à Mr Boussahel pour son savoir-faire, sa disponibilité et sa bonne humeur.

Merci à l'ensemble des enseignants de l'Ecole Nationale Polytechnique et spécialement à ceux du département de Génie Chimique, pour leurs enseignements et leur encadrement, tout au long de notre cursus.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis et plus particulièrement Mira qui m'a soutenu et encouragé durant mon cursus, ainsi que tous ceux qui nous ont aidés et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents, les êtres les plus chers dans ma vie,
leur encouragement et leurs sacrifices étaient le seul motivant durant mon cursus.

A mes très chers frères,

Mehdi et Saloha que j'aime plus que tout au monde ;

A ma regrettée grand-mère que j'aurais tant aimé qu'elle soit présente;

A tous mes Oncles, Tantes, Cousins et Cousines ;

A mes deux sœurs de cœur Mira et Nour que j'aime;

A Tonton Salim, pour son encouragement et ses conseils ;

A mes meilleurs amis : Achour, David, Malek, Maryam, Mira, Nassim et Salah ;

A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

Soraya

Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
CMC	Concentration micellaire critique	mM
CO	Carbone organique	%
CU	Coefficient d'uniformité	-
d_4^{20}	Densité	-
d_{10}	Diamètre des particules à 10 %	μm
d_{50}	Diamètre moyen des particules	μm
d_{60}	Diamètre des particules à 60 %	μm
Fe	Taux de fer dans le sol	%
H	Taux d'humidité	%
H_m	Hauteur du moule	cm
h_1	Hauteur initiale d'eau	cm
h_2	Hauteur finale d'eau	cm
K	Perméabilité	cm/s
K_{ow}	Coefficient de partage octanol/eau	-
m_0	Masse de la prise d'essai avant séchage	g
m_1	Masse de la prise d'essai après séchage	g
m_2	Masse de la prise d'essai après calcination dans le four	g
m_{eau}	Masse d'eau	g
$m_{excès}$	Masse d'eau en excès	g
m_T	Masse totale	g
m_{sol}	Masse du sol	g
MO	Matière organique	%
q	Quantité initiale du polluant (naphtalène ou fluorène) dans le sol	mg/g
q_0	Quantité résiduelle du polluant dans le sol après traitement	mg/g
R	Rendement de décontamination	%
RH	Substrat organique	-
S	Section du moule	cm^2
s_t	Section du tube contenant l'eau	cm^2
t	Temps d'écoulement de l'eau	s
V	Volume de la solution	mL
V_a	Volume apparent	mL
V_{eau}	Volume d'eau	mL
$V_{excès}$	Volume d'eau en excès	mL
V_p	Volume des pores	mL
ε	Porosité	%
λ	Longueur d'onde	nm
ρ_a	Masse volumique apparente	g/cm^3
ρ_r	Masse volumique réelle	g/cm^3

Liste des abréviations

Symbole	Désignation
AFNOR	Association française de normalisation
ATSDR	l'Agence des Substances Toxiques et le Registre des Maladies
B(a)A	Benzo (a) anthracène
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène
CLHP/UV	Chromatographie Liquide à Haute Performance/détecteur UV visible
CPG/SM	Chromatographie en phase gazeuse/Spectrométrie de Masse
EDTA	Acide éthylène diamine tétra acétique
ESI FT-ICR	Electro Spray Ionization Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance
SM	Spectrométrie de Masse
Flu	Fluorène
Flut	Fluoranthène
FT-IR	Fourier Transformation- spectroscopie Infrarouge
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HPLC	Chromatographie Liquide à Haute Performance
HSDB	Banque de Données des Substances dangereuses
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques
J	Jour
LCTP	Laboratoire central des travaux publics
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economiques
OMS IPCS	Programme conjoint de l'Organisation Mondiale de la Santé
P	Pyrène
Ph	Phénanthrène
POP	Polluants Organiques Persistants
PPQ	Plus Petit Que
PS	Pyrophosphate de Sodium
S	Surface hétérogène du sol
Sol de l'ENP	Sol de granulométrie < 2mm prélevé à l'Ecole National Polytechnique
TPh	Triphénylène
US EPA	Agence Américaine de la Protection Environnementale
UV	Ultra-violet
UV/VIS	Ultra-violet/Visible

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I : Procédé d'oxydation avancée « procédé Fenton »	
I.1. Procédé Fenton	2
I.1.1. Généralités	2
I.1.2. Mécanisme de la réaction	3
I.1.3. Applications	4
I.1.4. Traitement intégré de Fenton	5
I.1.4.1. Traitement physique de Fenton	5
I.1.4.1.1. Cosolvant	5
I.1.4.1.2. Agent tensio-actif	6
I.1.4.1.3. Cyclodextrine	6
I.1.4.1.4. Huile végétale	7
I.1.4.2. Traitement Fenton biologique	7
I.1.4.3. Traitement électrocinétique-Fenton	8
I.1.4.4. Traitement photo-Fenton	9
I.1.5. Facteurs influençant l'efficacité de la réaction de Fenton	10
I.1.5.1. Produits organiques de cible	10
I.1.5.2. Influence du pH	10
I.1.5.3. Influence des ions ferreux et du peroxyde d'hydrogène	11
I.1.5.3.1. Quantité d'ions ferreux	11
I.1.5.3.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène	11
I.1.5.3.3. Rapport des ions ferreux / peroxyde d'hydrogène	11
I.1.5.4. Influence des ions inorganiques	12
I.1.5.5. Influence de la température	12
I.1.5.6. Caractéristiques du sol	12
I.2. Revue bibliographique des récents travaux sur la dégradation par le procédé Fenton des HAP dans le sol	13
I.2.1. Procédé Fenton pour la décontamination des sols pollués par le pétrole	13
I.2.1.1. Travaux de Lu et al.	13
I.2.1.2. Travaux de Pongcharoen et al.	14
I.2.1.3. Travaux de Ershadi et al.	15
I.2.2. Procédé Fenton pour la décontamination des sols pollués par les HAP	15
I.2.2.1. Travaux de Venny et al.	15
I.2.2.2. Travaux de Kulik et al.	16
Chapitre II : le naphtalène et le fluorène	
II.1. Naphtalène	18
II.1.1. Origine et production	18
II.1.2. Utilisations	18
II.1.3. Propriétés physiques et chimiques	19
II.1.4. Toxicologie	21
II.1.5. Comportement dans l'environnement	21
II.2. Fluorène	22
II.2.1. Origine et production	22
II.2.2. Utilisations	23

II.2.3. Propriétés physiques et chimiques	23
II.2.4. Toxicologie	24
II.2.5. Comportement dans l'environnement	24
II.3. Méthodes de détection et de quantification des HAP dans la matrice sol	25

Chapitre III : Echantillonnage et caractérisation du sol

III.1. Echantillonnage du sol	28
III.2. Caractérisation du sol	28
III.2.1. Analyse granulométrique	29
III.2.2. Hétérogénéité	30
III.2.3. Texture	30
III.2.4. Masse volumique	31
III.2.4.1. Masse volumique apparente	31
III.2.4.2. Masse volumique réelle	31
III.2.5. Porosité	32
III.2.6. Perméabilité	32
III.2.7. Taux d'humidité	33
III.2.8. Matière organique	33
III.2.9. Carbone organique	34
III.2.10. pH	34
III.2.11. Conductivité	34
III.2.12. Taux de Fer	34
III.3. Détection d'éventuelles traces de naphthalène dans le sol	36
III.4. Détection d'éventuelles traces de fluorène dans le sol	38

Chapitre IV : Décontamination par oxydation Fenton de sols pollués par les HAP

IV.1. Méthodologie expérimentale	41
IV.1.1. Pollution du sol par les HAP	42
IV.1.1.1. Pollution du sol avec du naphthalène	42
IV.1.1.2. Pollution du sol avec un mélange naphthalène-fluorène	42
IV.1.2. Oxydation Fenton-like	42
IV.1.3. Extraction et analyse des HAP résiduels dans le sol	42
IV.2. Rendement de décontamination par Fenton-like	43
IV.3. Essais de décontamination par Fenton-like	43
IV.3.1. Influence du rapport molaire H ₂ O ₂ /Fe	43
IV.3.2. Influence du pH sur le rendement	45
IV.3.3. Influence du temps sur le rendement	47
IV.3.4. Influence de la présence de fluorène sur le rendement en naphthalène	48

Conclusion générale	52
----------------------------	----

Références bibliographiques	54
------------------------------------	----

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Principales caractéristiques physiques et chimiques du naphthalène.....	20
Tableau II.2 : Présence de naphthalène dans l'environnement	21
Tableau II.3 : Principales caractéristiques physiques et chimiques du fluorène	24
Tableau II.4 : Présence de fluorène dans l'environnement.....	25

Liste de figures

Figure I.1 : Principe de la réaction de Fenton	2
Figure II.1 : Principales utilisations du naphthalène.....	19
Figure II.3 : Principe de fonctionnement de la HPLC	26
Figure III.1 : Principe d'échantillonnage des sols.....	28
Figure III.2 : Analyse granulométrique du sol ENP	30
Figure III.3 : Texture du sol de l'ENP	31
Figure III.4 : Courbe d'étalonnage du Fer par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique	35
Figure III.5 : Chromatogramme et spectre d'une solution de naphthalène à 5 mg/L.....	36
Figure III.6 : Courbe d'étalonnage du naphthalène par HPLC.....	37
Figure III.7 : Détection du naphthalène dans le sol ENP.....	37
Figure III.8 : Chromatogramme et spectre d'une solution de fluorène à 60 mg/L.....	38
Figure III.9 : Courbe d'étalonnage du fluorène par HPLC.....	39
Figure III.10 : Détection du fluorène dans le sol ENP.....	39
Tableau III.11 : Caractéristiques du sol ENP.....	40
Figure IV.1 : Détection du naphthalène résiduel	45
Figure IV.2 : Variation du rendement de décontamination du naphthalène en fonction du rapport molaire H ₂ O ₂ /Fe	46

Figure IV.3 : Variation du rendement de décontamination du naphtalène en fonction du pH pour différents rapports molaires H_2O_2/fer

47

Figure IV.4 : Variation du rendement de décontamination du naphtalène en fonction du temps pour différents rapports molaires H_2O_2/fer

49

Figure IV.5 : Chromatogramme (pic du naphtalène) d'un échantillon de sol traité après pollution avec un mélange naphtalène-fluorène (pH=6,5 rapport $H_2O_2=100/1$)..... 50

Figure IV.6 : Chromatogramme (pic du fluorène) d'un échantillon de sol traité après pollution avec un mélange naphtalène-fluorène (pH=6,5 rapport $H_2O_2=100/1$) 50

Figure IV.7 : Variation du rendement de décontamination du fluorène en fonction du rapport molaire 51

Figure IV.8 : Variation du rendement en fonction de la présence de fluorène..... 52

Introduction Générale

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, sont parmi les polluants organiques les plus répandus dans les différents écosystèmes (air, eau et sol). Les taux de contamination détectés dans les sols pollués peuvent présenter des risques immédiats ou différés pour l'homme et son environnement. Le sol étant une source non renouvelable et essentielle à la vie, sa réhabilitation suite à une pollution aux HAP est donc indispensable (Croze, 2008). Cette réhabilitation dépend non seulement de l'origine et de la nature de la contamination, mais aussi de l'utilisation présente ou future du sol, qu'elle soit agricole (champs ou forêts), industrielle (sites d'activités lourdes ou légères), ou domestiques (résidence, jardins,...etc.).

Ces vingt dernières années, de nouveaux procédés basés sur l'oxydation avancée (POA) ont été mis au point. Ces procédés se sont rapidement développés du fait de leur grande efficacité à dégrader les molécules organiques récalcitrantes (Zhao, 2010). Ce sont des techniques émergentes et complémentaires capables de minéraliser la pollution. De nombreux POA ont été étudiés pour éliminer les HAP, à la fois à l'échelle laboratoire incluant mécanismes et cinétiques, et à l'échelle pilote semi-industrielle (Golich et Bahnemann, 1997).

Pour réaliser cette étude expérimentale sur la décontamination des sols par oxydation avancée, nous avons opté pour deux polluants modèles de la famille des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : le naphtalène et le fluorène. Deux composés toxiques, non biodégradables figurant parmi les seize HAP prioritaires, de la liste de l'agence américaine de protection de l'environnement (US-EPA), qui sont à surveiller à l'échelle mondiale.

Dans la première partie de cette étude, nous avons présenté une revue bibliographique sur un des procédés d'oxydation avancée qui semble efficace pour le traitement des sols : le procédé Fenton. Ainsi qu'une synthèse sur les origines, les utilisations et la toxicité du fluorène et du naphtalène.

Dans la seconde partie, nous avons nous avons développé la méthodologie, les conditions opératoires et les principaux résultats de l'étude expérimentale de la décontamination des sols pollués par le naphtalène et le fluorène. Plus précisément, nous avons procédé à :

- l'échantillonnage et à la caractérisation physico-chimique d'un sol prélevé au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique d'El Harrach,
- la pollution artificielle du sol avec les deux HAP (naphtalène et le fluorène),
- Et enfin, une décontamination du sol à l'aide d'un procédé d'oxydation avancée : le Fenton-like ; le but étant d'étudier sa faisabilité à l'échelle laboratoire et d'identifier les paramètres (rapport molaire H_2O_2 /fer, pH, temps,...etc.) ayant une influence sur son efficacité.

Chapitre I

I.1. Procédé Fenton

I.1.1. Généralités

En 1894 Henry J. Fenton remarque qu'il est possible d'activer le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec les sels de $Fe(II)$ pour oxyder l'acide tartrique (Fenton, 1894). Ce n'est que plus tard, en 1934, que Haber et Weiss émettent l'hypothèse que le radical hydroxyle (HO°) est responsable de cette oxydation (Haber et al., 1934). Par la suite, le mécanisme dans lequel la formation de HO° est l'étape clé et que l'on nomme aujourd'hui le Fenton « classique » est développé et approfondi (Barb et al., 1951 ; Walling, 1998). Au cours des dernières décennies, l'importance de la réaction Fenton pour les réactions dans l'environnement, dans les systèmes biologiques et pour le traitement des déchets est de plus en plus reconnu (Tarr, 2003 ; Pignatello et al., 2006).

En général, la réaction Fenton se fait en présence de peroxyde d'hydrogène et de fer (sous forme ionique ou métallique) et doit être catalysée. On distingue plusieurs types de traitement par Fenton, selon que cette catalyse soit en milieu homogène (Fenton conventionnel et modifié) ou hétérogène (Fenton-like), (Gan et al., 2012).

Les traitements par Fenton conventionnel et modifié sont tous deux basés sur une réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions Fe^{2+} , mais la différence entre les deux méthodes se situe principalement dans les conditions de pH dans lesquelles la réaction est conduite. En effet, le Fenton conventionnel qui est conduit dans un milieu très acide s'est avéré incompatible avec la présence de vie dans le sol (faune et flore), et a ainsi dû être modifié pour étendre son domaine d'application à des milieux presque neutres (Yap et al., 2011).

Le traitement par Fenton-like est, quant à lui, basé sur une réaction mettant en jeu du peroxyde d'hydrogène et des ions Fe^{3+} issus de catalyseurs hétérogènes qui peuvent être des oxydes de fer à des pH-neutre et encore des pH plus élevés. Ces oxydes peuvent être soit des réactifs ajoutés au même titre que le peroxyde d'hydrogène, soit des oxydes naturellement présents dans le sol tels que : la goethite ($\alpha-FeOOH$), l'hématite ($\alpha-Fe_2O_3$) ou encore la magnétite (Fe_3O_4). D'ailleurs, beaucoup des études effectuées en matière de décontamination par Fenton se sont faites en n'utilisant que le fer naturellement présent dans la fraction minérale de la matrice « sol » (Rivas, 2006).

I.1.2. Mécanisme de la réaction

Le procédé Fenton est une réaction d'oxydation, en milieu acide, de la matière organique soluble et non biodégradable ou récalcitrante (DCO dure), à l'aide d'un oxydant puissant (H_2O_2) et d'un catalyseur (Fer). Le principe de fonctionnement est schématisé sur la figure (I.1).

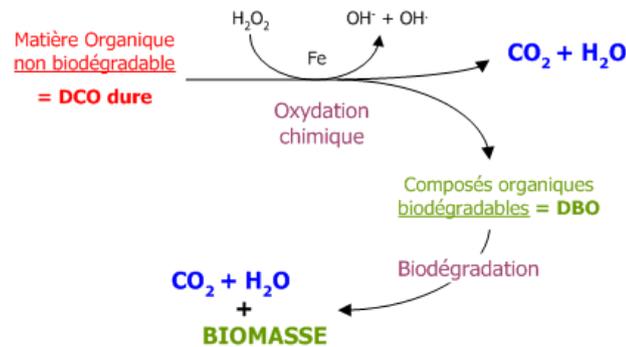
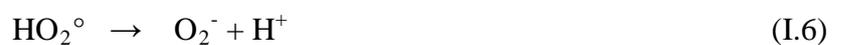
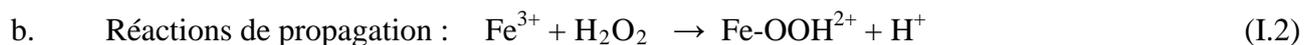
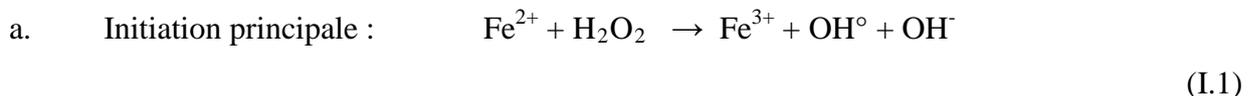


Figure I.1 : Principe de la réaction de Fenton

Le mécanisme de dégradation d'un polluant par la réaction de Fenton est un mécanisme complexe générant de nombreux intermédiaires réactionnels. Ce mécanisme peut être détaillé comme suit (Beltran et al., 1998 ; Buxton et al., 1988 ; Stumm et Morgan, 1996 ; Walling et Goosen, 1973 ; Walling, 1975) :





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



Dans le cas où la réaction Fenton est conduite jusqu'à l'étape ultime, les composés organiques sont transformés en dioxyde de carbone et en eau, selon la réaction :



Lorsque l'oxydation Fenton est partielle, les produits de dégradation des polluants organiques sont principalement de petites molécules oxydées. Ces produits de dégradation sont biodégradables et ne présentent pas de toxicité ce qui permet de réaliser un traitement biologique après le Fenton.

I.1.3. Applications

De nos jours, le réactif de Fenton est souvent utilisé pour traiter des eaux usées provenant d'industries diverses (colorants, pesticides, additifs du plastique, préservation du bois et du caoutchouc, etc.) (Barbeni et al., 1987 ; Sedlack et Andren, 1991a ; Sedlack et Andren, 1991b ; Pignatello, 1992 ; Murphy et al., 1989). Il permet en règle générale de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques (et dans certains cas de les minéraliser), et d'augmenter la biodégradabilité. Par conséquent, il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un pré-traitement avant une étape de biodégradation.

En outre, il peut être appliqué non seulement au traitement des eaux usées, mais aussi à la réhabilitation de matrices solides contaminées, tels que des boues ou des sols (Watts et al., 1990). Concernant la réhabilitation de sols contaminés, le réactif de Fenton est probablement plus efficace pour des traitements sur place (par exemple un réacteur ou des unités de traitement) que pour des traitements in situ car la réaction nécessite une agitation vigoureuse des contaminants et des réactifs. Watts (1992) a montré que le coût du peroxyde d'hydrogène représentait seulement 5% environ du coût total qui inclut les coûts d'excavation, de main d'œuvre, d'ajustement du pH, d'échantillonnage et d'analyses.

I.1.4. Traitement intégré de Fenton

Le procédé Fenton s'est avéré efficace en traitant les sols contaminés par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Cependant, il reste des limitations en ce qui concerne l'application seule de l'oxydation de Fenton pour la remédiation des sols pollués par les HAP. Celles-ci incluent la diminution de l'efficacité de la décontamination des sols âgés, en particulier, le poids moléculaire élevé de certains HAP et la faible perméabilité des sols ainsi que l'accumulation des produits de transformation.

Pour remédier à ces limites, divers traitements Fenton intégrés ont été développés comme indiqué ci-dessous.

I.1.4.1. Traitement physique-Fenton

L'incorporation d'un agent de solubilisation des HAP, dans le traitement de Fenton, est une alternative plus viable. Cet agent peut être introduit dans le prétraitement ou dans une série de traitements en même temps que l'oxydation de Fenton.

L'important défi en ce qui concerne le traitement de Fenton des sites pollués par les HAP, en particulier les sites âgés, est le transfert de masse limité dû à la forte absorption et à la faible solubilité aqueuse des HAP. Bien que l'utilisation du H₂O₂ en excès puisse augmenter la désorption et l'oxydation directe des contaminants organiques absorbés, ceci implique inévitablement des coûts plus élevés et des risques écologiques (Watts et al., 2002).

Jusqu'à présent, quatre types d'agents solubilisant ont été employés dans la remédiation des sols par l'oxydation de Fenton, à savoir le cosolvant, l'agent tensio-actif, la cyclodextrine et l'huile végétale.

I.1.4.1.1. Cosolvant

Des cosolvants organiques polaires miscibles dans l'eau ont été employés dans la décontamination des sols pollués par les HAP. Quand des cosolvants sont ajoutés à un système de sol, ils augmentent la propriété hydrophobe de la solution dans la matrice du sol (Yap et al., 2011).

Jusqu'à présent, l'éthanol est le seul solvant utilisé dans ce prétraitement de Fenton. Le sol pollué est traité préalablement avec de l'éthanol de 3h (Lundstedt et al., 2006) à 24 heures (Lee et Hosomi, 2001; Lee et al., 2002) pour augmenter la transformation d'HAP en extrayant d'abord les contaminants du sol afin d'augmenter leur disponibilité aux radicaux OH°.

Lundstedt et al. (2006) ont constaté que le traitement éthanol-Fenton donne une amélioration relativement petite de 11 à 28% comparé au traitement Fenton seul sur un sol pollué par les HAP. Alors que Lee et Hosomi (2000), qui ont employé l'éthanol le lavage de sol suivi d'un traitement de Fenton, ont observé que l'efficacité d'élimination des contaminants est proportionnelle à la concentration des HAP présents dans le sol après lavage.

I.1.4.1.2. Agent tensio-actif

Les agents tensio-actifs sont des molécules amphiphiles ayant une queue hydrophobe et une tête hydrophile. Une fois dissoutes dans l'eau à de faibles concentrations, ces molécules existent comme monomères ; par contre pour des concentrations plus élevées, les monomères se regroupent formant ainsi des micelles. La concentration à laquelle ceci se produit est connue comme la concentration micellaire critique (Watts et al., 2002).

Il y a deux mécanismes généraux par lesquels l'agent tensio-actif augmente la désorption des HAP dans un système sol/aqueux, c.-à-d. une mobilisation qui se produit au-dessous des Concentrations Micellaires Critiques (CMC) (sous-CMC) et de la solubilisation qui se produit au-dessus de la CMC (sup-CMC) (Rosen, 1989).

Dans une étude réalisée par Martens et Frankenberger, l'utilisation du dodécylsulfate de sodium pour une durée de 3h a augmenté l'élimination des HAP de 30-45% par rapport à la décontamination sans agent tensio-actif. D'après Martens et Frankenberger (1995), la quantité de HAP éliminée avec le réactif de Fenton est directement proportionnelle à la solubilité des HAP.

Kyin et al (2009) ont rapporté que l'utilisation d'un agent tensio-actif anionique «Dowfax», choisi pour sa résistance à l'oxydation dans les conditions de la réaction de Fenton, permet d'améliorer nettement la décontamination des sols pollués par les HAP.

I.1.4.1.3. Cyclodextrine

Les cyclodextrines sont une famille d'oligosaccharides cycliques composés de sous-unités glucopyranose liées en α -(1,4). Les cyclodextrines possèdent une structure en tronc de cône, délimitant une cavité en leur centre. Cette cavité présente un environnement carboné apolaire et plutôt hydrophobe (squelette carboné et oxygène en liaison éther), capable d'accueillir des molécules peu hydrosolubles, tandis que l'extérieur du pore présente de nombreux groupements hydroxyles, conduisant à une bonne solubilité (mais fortement variable selon les dérivés) des cyclodextrines en milieu aqueux (Tachibana et Kiba, 1997; Szejtli, 1982).

Grâce à cette cavité apolaire, les cyclodextrines sont capables de former des complexes d'inclusion en milieu aqueux avec une grande variété de molécules-hôtes hydrophobes. Une ou plusieurs molécules peuvent être encapsulées dans une, deux ou trois cyclodextrines.

Lindsay et al. (2003) ont constaté que Le couplage cyclodextrines-Fenton augmente de manière significative l'élimination des HAP dans les déchets aqueux. Cependant, aucune étude sur l'utilisation du procédé cyclodextrines-Fenton n'a été entreprise pour traiter les sols contaminés par les HAP.

I.1.4.1.4. Huile végétale

Les huiles végétales sont des mélanges complexes de nombreux composés organiques, qui se composent en grande partie de triglycérides (93-99%), avec un peu de phospholipides, d'acides gras libres, d'insaponifiables et de tocophérols (Przybylski, 2001). Les HAP sont fortement solubles dans l'huile végétale avec des solubilités comprises entre 57 et 94 g/L pour 3 et 4 cycles d'HAP (Berg Schuur & Mattiasson, 2003).

Pour augmenter l'efficacité du traitement Fenton, l'addition d'une huile végétale permet de faciliter le transfert de masse des contaminants dans des agrégats de lipides. Des excès de lipides au-dessus de 5% (par poids sec de sol) peuvent affecter négativement la dépollution car un pourcentage plus élevé des agrégats de lipides consommerait les oxydants initiaux. Toutefois, les effets de la concurrence entre les lipides et les HAP pour les radicaux hydroxyles (OH°) peuvent être compensés par la dégradation des HAP par les radicaux lipides dérivés (Yap, 2011).

D'autres études ont montré que la nature de l'huile végétale, huile polyinsaturée (huile de maïs), huile fortement saturée (huile de palme) ou huile mono-insaturée (huile d'olive), avait peu d'influence sur l'abattement des HAP dans les sols traités par le procédé Fenton (Bogan et al., 2003).

I.1.4.2. Traitement Fenton-Biologique

Ce couple de traitement vise une dégradation plus complète et une augmentation de la minéralisation des HAP. L'oxydation peut être appliquée pour pré-conditionner les contaminants organiques pour la biodégradation ou pour agir en tant qu'étape de polissage pour enlever les contaminants résiduels et produits intermédiaires (Brown, 1997). La plupart des études ont rapporté que ce prétraitement de Fenton couplé avec la biodégradation augmente l'élimination des polluants organiques récalcitrants comparé à l'un ou l'autre agissant seul (Zheng et al., 2000; Nam et al.,

2001; Lee and Hosomi, 2001). Nam et al. (2001) ont étudié le traitement Fenton-biologique modifié utilisant des agents de chélation à pH neutre. Valderrama et al. (2009) ont rapporté que l'efficacité du traitement biologique Fenton était dépendante de l'étape de pré-oxydation

Quand des HAP de 4 à 6 cycles sont abondants dans le sol, l'oxydation chimique est meilleure comme étant une étape de prétraitement, par ailleurs quand les HAP de 2 à 3 cycles dominant la biodégradation est recommandée comme étape initiale pour réduire les hydrocarbures biodégradables (Srivastava et al., 1994).

I.1.4.3. Traitement électrocinétique-Fenton

La remédiation électrocinétique-Fenton de sols est employée pour aider la livraison d'oxydant et pour activer l'oxydation des radicaux pour les réactions redox se produisant directement dans le sol.

Dans le traitement électrocinétique-Fenton, un courant continu de faible intensité est appliqué à travers une paire d'électrodes implantées dans la terre de chaque côté du sol pollué. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est introduit dans la chambre de l'anode et le transfert vers la cathode est régi par un écoulement électroosmotique (Yap et al., 2011).

H_2O_2 est décomposé par les réactions Fenton-Like sur les surfaces minérales des particules de sol. Les radicaux produits à partir de ces réactions favorisent la désorption et la dégradation des HAP.

Dans ce type de traitement, les réactions Fenton-Like se rapportent aux réactions de Fenton qui se produisent sur les surfaces minérales des particules hétérogènes des sols représentées par (Tyre et al., 1991; Miller et al., 1996) :



Où S est la surface hétérogène du sol avec des minerais de fer. Dans le traitement Fenton-Like de sol, la dégradation des HAP est limitée par le faible contact entre les contaminants et les réactifs du à la séparation des HAP de la matière organique du sol ou des surfaces minérales (Sedlak et Andren, 1994).

Des résultats globaux ont mis en évidence le potentiel important du traitement électrocinétique-Fenton pour la décontamination de sols pollués par des HAP par rapport au procédé électrocinétique et au procédé conventionnel de Fenton.

I.1.4.4. Traitement Photo-Fenton

L'irradiation UV d'un système Fenton favorise la régénération du fer(II) à partir du fer(III). C'est pourquoi, dans certains cas, le système de Fenton classique (i.e. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV.

Plus souvent, le fer(II) initial est remplacé par du fer(III) en quantités catalytiques. L'irradiation UV ($\lambda > 300 \text{ nm}$) d'un tel système (i.e. $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) permet de générer in situ le fer(II), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer(III) dans le milieu, on parle dans ce cas de procédé photo-Fenton (Foil et al., 2003).

Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer(II). Le fer(III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide :



Sous l'effet des photons ce complexe génère dans le milieu du fer(II) qui, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions (Bossman et al. 1998) :



Parallèlement, une partie de H_2O_2 peut se photolyser pour générer également des OH° dans la solution :



Lorsque le pH de la solution augmente (milieu faiblement acide), le fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (entre pH 2,5 et 5 environ) (Feng et Nansheng, 2000). De la même manière, celui-ci assure la formation de fer(II) et de radicaux hydroxyles sous l'effet des rayonnements UV grâce à la réaction :



Cette réaction permet d'expliquer la photo-oxydation de composés organiques avec le simple système Fe^{3+}/UV (i.e. sans ajout de H_2O_2). Toutefois, la production de radicaux, et donc la

dégradation des polluants, est plus limitée avec un tel système qu'en présence de H_2O_2 . Une fois la production de radicaux initiée, les réactions de propagation et de terminaison sont ensuite similaires à celles du système Fenton.

I.1.5. Facteurs influençant l'efficacité de la réaction de Fenton

I.1.5.1. Produits organiques de cible

Si les concentrations des réactifs ne sont pas limitées, les produits organiques peuvent être complètement détoxifiés par la conversion totale en CO_2 , eau et dans le cas des produits organiques substitués, sels inorganiques si le traitement continue.

Walling (1975) a simplifié la chimie globale de Fenton en prenant en compte la dissociation de l'eau, il a prouvé que la présence de H^+ est exigée dans la décomposition de H_2O_2 . Ceci a indiqué le besoin d'un environnement acide afin de produire le maximum de radicaux hydroxyles.

En présence de substrats organiques (RH), d'ion ferreux excédentaire, et à pH faible, des radicaux hydroxyles peuvent s'ajouter aux anneaux aromatiques ou hétérocycliques. Ils peuvent également soustraire un atome d'hydrogène, lançant une oxydation de chaîne radicale.

I.1.5.2. Influence du pH

Le pH est le paramètre principal de l'efficacité de traitement pour le réactif de Fenton car il affecte de manière significative la dégradation des polluants.

L'optimum de pH a été observé pour une valeur de 3 dans la majorité des cas et par conséquent, il est recommandé d'utiliser des pH faibles ($pH < 3$) lors d'un traitement par procédé Fenton (Kuo, 1992 ; Kang et Hwang, 2000 ; Sevimli et Kinacl, 2002). L'effet de balayage des radicaux hydroxyles par des ions d'hydrogène devient important à un pH très faible en outre, la réaction de Fe^{3+} avec le peroxyde d'hydrogène est empêchée.

Travaillant à un $pH > 4$, le taux de décomposition diminue en raison de la diminution des espèces libres de fer contenues dans la solution, et c'est probablement due à la formation de complexes de Fe(II) empêchant ainsi la formation de radicaux libres. A cela, s'ajoute la précipitation des oxyhydroxides ferriques qui empêchent la régénération des ions ferreux. En outre, le potentiel d'oxydation du radical HO° est connu pour diminuer avec une augmentation du pH.

En conséquence, il s'avère qu'un pH compris entre 2,5 et 4 est le plus efficace dans les réactions de dégradation des HAP par Fenton (Pignatello et Sun, 1995; Gallard et al., 1998).

I.1.5.3. Influence des ions ferreux et du peroxyde d'hydrogène

I.1.5.3.1. Quantité d'ions ferreux

Habituellement, le taux de dégradation augmente avec une augmentation de la concentration en ions ferreux (Kavitha et Palanivelu, 2005 ; Lin et Lo, 1997 ; Kwon et al., 1999 ; Benitez et al., 2001). Cependant, Rodriguez (2008) a observé qu'une utilisation excessive d'ions ferreux dans la solution a un effet négatif sur l'oxydation du polluant. Cet effet est dû à la présence de réactions indésirables et compétitives qui diminuent la quantité de radicaux disponibles, pour oxyder la matière organique, par réaction avec les ions de fer en excès.

I.1.5.3.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène

La concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle crucial dans le processus de dégradation. Il a été observé que le pourcentage de dégradation des polluants augmente avec une augmentation de la dose de peroxyde d'hydrogène. Cependant, si le peroxyde d'hydrogène est présent dans la solution en trop grandes quantités, il agit en tant que piègeur de radicaux hydroxyles générés pouvant réduire l'efficacité du processus Fenton (Edelahi, 2004).

L'excédent de H_2O_2 n'est pas recommandé dans le traitement des polluants, il est coûteux, peu efficace, et nuisible à la plupart des micro-organismes lorsqu'il est utilisé comme un traitement préalable à l'oxydation biologique.

I.1.5.3.3. Rapport des ions ferreux / peroxyde d'hydrogène

Le rapport $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ est un facteur important pour le dosage des ions ferreux et du peroxyde d'hydrogène dans l'oxydation Fenton. Certains chercheurs ont étudié ces relations et les ont classés en trois catégories en fonction de la quantité du rapport $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0$ (la concentration initiale de Fe^{2+} par rapport à la concentration initiale de H_2O_2). Leurs résultats sont résumés ci-dessous (Deng et Englehardt, 2006) :

- quand le rapport $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0$ est élevé (≥ 2). La réaction de Fenton commence en produisant le radical hydroxyle (OH^\bullet) de la réaction entre l'ion ferreux et le peroxyde d'hydrogène.
- lorsque le rapport $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0=1$, indépendamment de la présence de matières organiques, le peroxyde d'hydrogène transforme tout ion ferreux en ion ferrique.
- lorsque le rapport $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0$ est faible (<1), en l'absence de RH, une lente décomposition du peroxyde d'hydrogène se produit causée par l'ion ferrique, qui induit des réactions

radicalaires en chaîne (système ferrique) immédiatement après le premier appauvrissement rapide en peroxyde d'hydrogène. Toutefois, la présence de RH empêche pratiquement la décomposition du peroxyde d'hydrogène par l'ion ferrique (système ferrique), la quantité de peroxyde d'hydrogène décomposée induite par l'ion ferreux initial (système ferreux) en présence de RH, est inférieure à celle en l'absence de RH.

I.1.5.4. Influence des ions inorganiques

La présence des ions inorganiques en milieu réactionnel peut aussi inhiber la réaction de Fenton. Cette inhibition est due à deux phénomènes (Truong et al., 2004 ; Kiwi et al., 2000 ; De Laat et al., 2004 ; Pignatello, 1992) :

- un piégeage des radicaux par des ions tels que Cl^- , Br^- , F^- , SO_4^{2-} ou PO_4^{3-} ;
- un phénomène de complexation des espèces libres (Fe) et Fe(III).

Par contre, les ions ClO_4^- et NO_3^- n'exercent aucun effet négatif sur la réaction de Fenton. L'utilisation des acides HClO_4 ou HNO_3 pour ajuster le pH du milieu réactionnel avant traitement peut donc permettre d'augmenter l'efficacité du procédé (Diagne et al., 2007 ; De Laat et Giang, 2005).

I.1.5.5. Influence de la température

La réaction de Fenton est exothermique et est plus efficace lorsqu'elle est effectuée à température ambiante (10 – 30°C). Lin et Lo (1997) ont observé une température optimale de 30 °C, tandis que Rivas et al. (2001) ont remarqué que l'efficacité de la dégradation n'est pas affectée même lorsque la température passe de 10 à 40 °C. Si la température de réaction s'élève au-delà de 40 °C en raison des réactions exothermiques, Nesheiwat et Swanson (2000) recommande de faire appel à un système de refroidissement. En effet, des températures supérieures à 60 °C diminuent l'efficacité du peroxyde d'hydrogène en raison sa décomposition accélérée en eau et en oxygène.

I.1.5.6. Caractéristiques du sol

Si les caractéristiques du sol influencent de manière importante les phénomènes de rétention des HAP, elles sont tout aussi déterminantes pour le traitement. En effet, des propriétés telles que la porosité, l'hétérogénéité, et la teneur en matière organique du sol peuvent influencer sur le rendement de la réaction Fenton. Il a été montré qu'une trop grande teneur en matière organique pouvait

réduire de l'efficacité du traitement par Fenton, non seulement en encourageant la sorption des HAP mais aussi, en fixant une partie des radicaux hydroxyles (Flotron et al., 2005 ; Kulik et al., 2006).

L'utilisation du procédé Fenton pour le traitement des sols, pollués par les composés organiques récalcitrants, s'est nettement développée ces dix dernières années. Le procédé Fenton a été appliqué avec succès pour le traitement des sols pollués non seulement aux niveaux laboratoire et pilote HAP mais également à échelle industrielle. Sous conditions non optimisées ou partiellement optimisées, l'efficacité observée pour le procédé de Fenton conventionnel (H_2O_2 et Fe^{2+}) varie de 8,8% à 93%. Cette large variation d'efficacité est due à la disparité des propriétés des HAP, des conditions opératoires, la matrice sol et la complexité des interactions HAP-matrice sol lors le vieillissement de la pollution (Kawahara et al., 1995). Dans ce qui suit, une revue bibliographique des principaux travaux, réalisés ces dernières années, sur la décontamination à l'aide du procédé de Fenton des sols pollués par les HAP sera présentée.

I.2. Revue bibliographique des récents travaux sur la dégradation par le procédé Fenton des HAP dans le sol

La contamination des sols par les polluants organiques persistants (POP) est un problème considéré dans beaucoup de pays en raison de l'industrialisation rapide. L'aptitude de l'oxydation de Fenton pour la dégradation des POP récalcitrants (exemple HAP), comme approche à court terme de remédiation, a encouragé une recherche scientifique intense durant les dernières décennies.

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur la dépollution des sols par la réaction Fenton combinée à une biodégradation. Parmi ces travaux, il est possible de citer :

I.2.1. Procédé Fenton pour la décontamination des sols pollué par le pétrole

I.2.1.1. Travaux de Lu et al. (2010)

Les auteurs ont étudié la dégradation de polluants organiques dans un sol contaminé par le pétrole, en utilisant un réactif de Fenton (ion ferrique) en présence d'un agent chélatant l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA). Cet agent permet de maintenir des taux de dégradation adéquats dans la gamme de pH de 6,0 à 9,0 (Xue et al., 2009). Le sol (texture limoneuse et pH de 7,7) contaminé a été collecté à partir des zones adjacentes du puits de pétrole au gisement de Dagang (Tianjing, Chine). Le sol contaminé a été retiré de 15 à 45cm de profondeur et tamisé à 2 mm. Sa concentration initiale en matières organiques totales extractibles par le dichlorométhane (CEO) a été évaluée à 32,300 mg.kg⁻¹. Des essais, sur ce sol, ont été réalisés en batch pour optimiser les conditions de la réaction de Fenton. Le complexe (Fe^{3+} - EDTA) a été formé en

utilisant un rapport molaire de 1:1 de l'EDTA au fer (provenant de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) et le pH, de cette solution, a été ajusté à 3 en utilisant de l'acide sulfurique. Une masse de 20 g a été mélangée avec 59 mL d'eau distillée. Après homogénéisation, le complexe catalyseur-chélatant a été rajouté au sol et le pH du mélange a été ajusté à 6,0, 7,0, et 7,5, respectivement, avec de l'acide sulfurique dilué. Puis, un volume de 1 mL de H_2O_2 30% (p/v), correspondant à une quantité de peroxyde d'hydrogène de 0,49 mol/kg de sol, a été rajouté au sol afin de faire varier le rapport molaire de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ de 50:1 à 400:1. Les échantillons ont été placés sur un agitateur à mouvement alternatif à 150rpm pendant 24 heures et à 25 °C dans des conditions sombres. Après traitement, chaque échantillon a été séché à 45°C pendant 24h, asséché avec du sulfate de sodium anhydre avant de subir durant 8h une extraction au Soxlet en présence de dichlorométhane. Une fois les polluants résiduels extraits, ils ont été analysés par FT-IR et ESI FT-ICR MS.

Cette étude a montré une diminution de l'oxydation avec l'augmentation de la concentration en Fe^{3+} pour les trois pH étudiés. En effet, un excès de Fe^{3+} dans la solution peut entraîner une consommation improductive de radicaux hydroxyles. De plus, l'EDTA peut également consommer un certain nombre de radicaux hydroxyles, étant donné que les radicaux hydroxyles oxydent de manière non spécifique les composés organiques. Le niveau d'enlèvement des polluants organique dont HAP a atteint un maximum pour les rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ de 150 (pH 6,0) et 200 (pH 7,0 et 7,5). Cette approche a permis l'utilisation de conditions de pH neutre évitant ainsi l'acidification du sol qui pourraient avoir un impact fortement négatif sur l'environnement en détruisant les organismes vivants présents dans le sol.

I.2.1.2. Travaux de Pongcharoen et al. (2012)

La contamination des sols par des hydrocarbures pétroliers est un problème environnemental important pour lequel des solutions doivent être trouvées (Peng, 2009). L'objectif de cette étude a été d'évaluer les conditions de traitement optimales du processus d'oxydation Fenton-like pour la remédiation des sols contaminés par des hydrocarbures pétroliers. Cette étude a permis d'évaluer certains facteurs qui influent sur l'efficacité d'élimination des hydrocarbures pétroliers, dont le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$, le pH et le temps de réaction.

Des échantillons de sols, provenant de zones adjacents aux domaines agricoles (Thaïlande), ont été pollués avec du carburant 95 avec un rapport sol/benzène 95 de 1:1. Des échantillons de 10 g de sol ont été mélangés avec 20 mL d'eau distillée, 0,1 mL de H_2O_2 et de la quantité nécessaire de catalyseur ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) pour faire varier le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ de 50:1 à 400:1. Les hydrocarbures résiduels dans le sol, après traitement, ont été extraits par du toluène (12 mL) et la

concentration totale en hydrocarbures pétroliers a été déterminée par Spectrophotomètre UV/VIS à 400 nm. Ces analyses ont montré un maximum de dégradation pour un rapport H_2O_2/Fe^{3+} de 200:1. D'autres mélanges ont été réalisés avec le rapport molaire optimal ($H_2O_2/Fe^{3+}=200:1$) ; mais en ajustant, cette fois-ci, le pH (à 2, 3, 4, 5, 6 et 7) avec 0,1M de HNO_3 ou 0,1M de $NaOH$. La meilleure dégradation a été observée pour un pH acide de 4. Pour un rapport H_2O_2/Fe^{3+} de 200:1 et un pH de 4, le maximum de dégradation des hydrocarbures pétroliers qui est de 96% a été atteint au bout de 12h. Cette étude a permis de montrer que la dégradation d'hydrocarbure pétroliers par Fenton-like est rapide et de mise en œuvre facile.

I.2.1.3. Travaux de Ershadi et al. (2010)

La réaction de Fenton est une oxydation avancée catalysée avec le fer ferreux [Fe^{2+}] (Souza e Silva et al., 2009). Au lieu des ions Fe^{2+} , la forme solide de fer (fer zéro valence, Fe^0) serait avantageuse car il pourrait s'attacher sur des sols stationnaires comme les matériaux de filtration sur sable, ensuite mobilisé et attaché à des grains dans des aquifères contaminés (Bergendahl, 2004). A cet effet, Ershadi et al. (2011) ont entrepris cette étude sur des sols prélevés près d'une raffinerie (Iran). Le sol prélevé à une profondeur de 10 à 30 cm a été pollué avec du pétrole brut à une concentration $5g.kg^{-1}$ de sol.

Des échantillons de sol ont été mélangés avec de l'eau distillée, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le catalyseur (Fe^0) pour faire varier le rapport molaire H_2O_2/Fe^{3+} de 20:1 à 200:1. Les concentrations des polluants, après traitement du sol, ont été déterminées par la mesure de la concentration résiduelle de H_2O_2 par la méthode iodométrique (Kang et al., 1999). Les essais montrent que le Fenton-like peut s'effectuer avec du fer zéro valence. De plus au bout de 4h de traitement, Une efficacité d'élimination minimum a été enregistrée pour un rapport de 195,88:1. Le rendement le plus élevé a été observé pour un rapport molaire H_2O_2/Fe^0 de 33,74:1 (avec 66,3% comme efficacité d'élimination).

I.2.2. Procédé Fenton pour la décontamination des sols pollués par les HAP

I.2.2.1. Travaux de Venny et al. (2012)

Les auteurs ont étudié la dégradation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide d'un traitement de Fenton modifié couplé avec un agent chélatant. Des échantillons de sol de surface non contaminés (de 0 à 10 cm) ont été prélevés de Selangor, Malaisie. Ces échantillons ont été séchés à l'air puis tamisés, la fraction inférieure à 2mm a été retenue pour l'étude. Les auteurs ont

pollué artificiellement le sol (pH de 4,07 à 5,41) selon une méthode adaptée par Northcott et Jones (2000). Des HAP (Fluoranthène et Phénanthrène) dissout dans un solvant approprié sont mélangés au sol entraînant une pollution de l'ordre de 500 mg HAP.kg⁻¹ de sol. Le traitement Fenton modifié a été réalisé dans une colonne en verre (940 cm³) équipée d'un système d'injection de H₂O₂ (dilué à 15%) pour se rapprocher le plus possible d'un traitement in-situ. Le traitement a été effectué sans ajustement de pH et à une température de 28°C. Pour initier la réaction de Fenton, H₂O₂ a été injecté suivi par le Fe³⁺ et un agent chélatant : le pyrophosphate de sodium (PS). Des prélèvements ont été effectués à 3, 13,5 ou 24 h. l'objectif étant d'optimiser les quatre paramètres suivants : H₂O₂/sol (0,05-0,1), Fe³⁺/sol (0-0,04), PS/sol (0-0,04) et le temps de réaction (3 à 24 h).

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

I.2.2.2. Travaux de Kulik et al. (2005)

Kulik et al. (2005) ont étudié l'oxydation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques récalcitrants (HAP) comme étape de pré-traitement pour la biodégradation. Des échantillons de sols (sable et tourbe) ont été pollués avec de la créosote moyennant un solvant approprié (acétone). La créosote, provenant de l'industrie de traitement du bois (Finlande), est composée des sept HAP suivants : fluoranthène (Flu), phénanthrène (Ph), fluorène (Flu), pyrène (P), triphénylène (TPh), benzo (a) anthracène (B(a)A) et chrysène. Des essais de traitement par Fenton ont été effectués en mode batch. Des suspensions de sol (3 g de tourbe ou de 15 g de sable) et 100 mL de solution réactionnelle (eau distillée + H₂O₂ + Fe²⁺) ont été traitées, pendant 24 h, dans un réacteur cylindrique en verre sous agitation magnétique et sans ajustement de pH. Tout d'abord, le catalyseur FeSO₄ a été ajouté, puis les réactions ont été initiées par l'addition de H₂O₂ en trois injections successives (à 0, 4 et 8 heures de traitement). Rapport H₂O₂/sol/Fe²⁺ a été varié alors que le rapport

molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ a été fixé à 10:1, qui est le rapport optimal entre le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux pour ce type de sol (Tang et Huang, 1997 ; Goi et al., 2004). Le sol contaminé par la créosote a été également traité avec addition de peroxyde d'hydrogène seul. La réaction a été arrêtée par addition d'une solution aqueuse de sulfite de sodium (20%).

Afin d'extraire les HAP résiduels des échantillons de sol traité, ces derniers ont été trempés (12h) dans 75mL d'un mélange hexane/acétone (à 20% vol. d'acétone) puis passer aux ultrasons (3min). Les concentrations des HAP résiduels ont été mesurées par chromatographie liquide à haute performance.

Les procédés d'oxydation ont été conduits à un pH naturel du sol (sans ajustement du pH). Bien qu'un faible pH variant de 2 à 4 soit préférable pour faciliter la génération de radicaux ($^{\circ}\text{OH}$) dans les processus Fenton, le processus est possible à un pH neutre (Yin et Allen, 1999). En outre, des réactions de type Fenton à pH neutre ont été trouvées pour promouvoir une plus grande minéralisation des HAP que les mêmes réactions effectuées à des pH acides (Watts et al., 2002). Les auteurs ont montré que la dégradation des HAP dépendait du ratio en poids $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sol}$, de l'ajout de catalyseur (ions ferreux) et de la matrice du sol des échantillons traités. En effet, l'augmentation du ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{sol}/\text{Fe}^{2+}$ de 0,043:1:0,007 à 0,172:1:0,028 accroît le rendements d'abattement des HAP de 73,5 à 88,5%.

Nous avons présenté un aperçu des travaux récents sur le décontamination des sols, pollués par des composés organiques récalcitrants, par le procédé Fenton. Ces travaux vont nous servir de référence pour établir un protocole expérimental pour la dépollution de sols souillés par les HAP (Naphtalène et Fluorène).

Chapitre II

Parmi les seize Hydrocarbures polycycliques aromatiques désignés par l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (US-EPA) comme polluants prioritaires à surveiller à l'échelle mondiale, nous nous sommes intéressées au NAPHTALENE et au FLUORENE.

II.1. Naphtalène

Le naphtalène, de formule brute $C_{10}H_8$, est le plus simple des hydrocarbures aromatiques benzénoïdes polycycliques à noyaux condensés : il est formé de deux cycles benzéniques accolés linéaires. Nous avons choisi ce polluant sur la base de plusieurs critères :

- les propriétés physiques, chimiques et biologiques de la molécule ;
- la représentativité de la molécule d'un large groupe de polluants organiques (HAP) ;
- Sa présence dans un grand nombre de cas de pollutions industrielles des sols.

Afin d'étudier son comportement dans le sol, il est nécessaire de s'attarder sur ses origines, ses propriétés et ses effets.

II.1.1. Origine et production

Le naphtalène est un solide cristallisé à odeur caractéristique. Environ 89 % du naphtalène présent dans l'environnement provient de combustions incomplètes (pyrolyse), principalement du chauffage domestique au bois, et de la sublimation du naphtalène utilisé comme répulsif pour les mites (Donohue, 2003). 10 % des rejets dans l'environnement sont attribuables à la production et à la distillation du charbon tandis que les pertes liées à la production de naphtalène représentent moins de 1 %. La fumée de tabac libère également de petites quantités de naphtalène. La presque totalité du naphtalène ainsi se disperse dans l'air (INERIS, 2010).

Le naphtalène peut être produit par la distillation fractionnée du goudron de houille (11% du naphtalène), ou du pétrole brut (1,3% du naphtalène). Sa production peut se faire aussi par son extraction de l'huile naphtalénique qui contient 70 à 80% de naphtalène. L'extraction se fait en deux étapes : la première est un lavage par la soude, diluée dans une colonne d'extraction. L'étape suivante est une distillation ou une cristallisation (Gosselin, 2000).

II.1.2. Utilisations

Le naphtalène est principalement utilisé comme intermédiaire de synthèse dans la fabrication de nombreux composés organiques, notamment :

- Anhydre phtalique,
- Colorants azoïques,

- Naphtalènesulfonates (plastifiant pour bétons, agent de tannage dans l'industrie du cuir, dispersant dans les caoutchoucs, ...etc.),
- Solvants (hydronaphtalènes, ...etc.),
- Insecticides (1-naphtyl-N-méthylcarbamate).

Il est également utilisé comme répulsif pour les mites (boules de naphtaline antimites), en pyrotechnie pour réaliser des effets spéciaux au cinéma, ainsi que dans les meules abrasives (Brignon et Soleille, 2006 ; Dubé, 2012). La figure II.1 présente les principales utilisations du naphtalène.

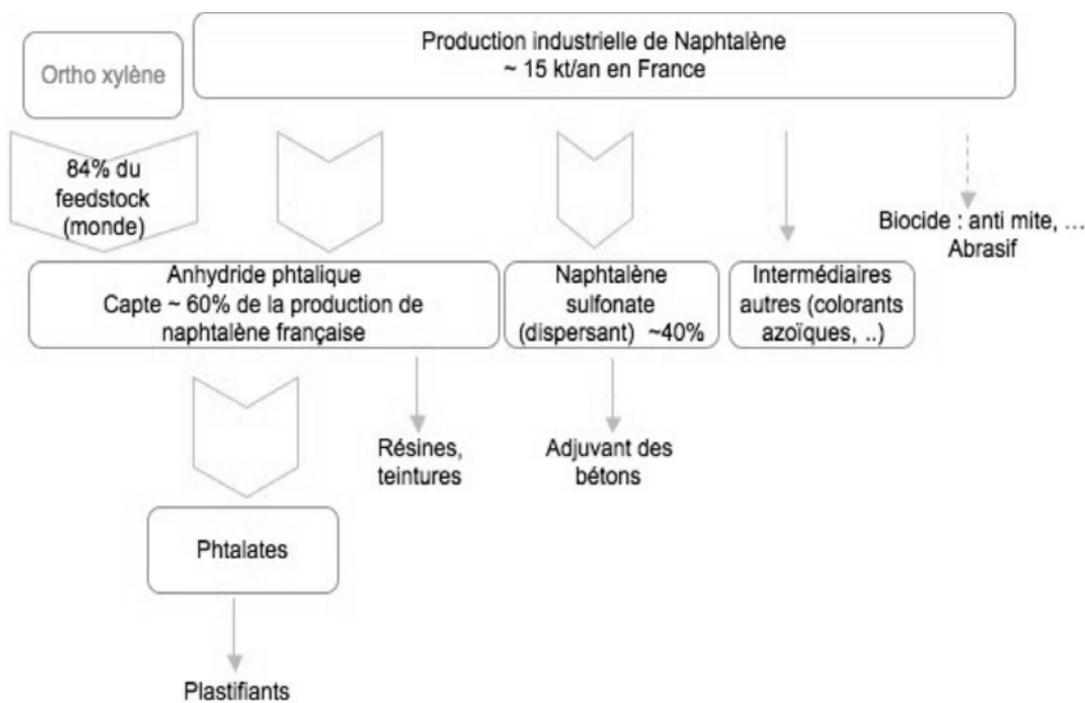


Figure II.1 : Principales utilisations du naphtalène (Corden, 2000).

II.1.3. Propriétés physiques et chimiques

Le naphtalène se présente sous des formes solides variées (cristaux, poudre, aiguilles ou écailles), de couleur blanche et d'odeur caractéristique de goudron, détectable à de très faibles concentrations (de l'ordre de 0,1 ppm). Il se sublime à température ambiante en émettant des vapeurs.

Très faiblement soluble dans l'eau (de l'ordre de 30 mg.L⁻¹ à 20°C), le naphtalène est soluble dans la plupart des solvants organiques (moyennement dans les alcools et le benzène et extrêmement dans l'éther et le tétrachlorure de carbone).

Chapitre II

Le Naphtalène et le Fluorène

Le naphtalène brûle avec une flamme très fuligineuse en dégageant une fumée âcre très dense ; sa décomposition thermique donne naissance à des gaz et vapeurs toxiques, notamment d'oxydes de carbone. Il réagit violemment avec les oxydants forts, l'anhydride chromique, le chlorure d'aluminium et le chlorure de benzoyle.

Le naphtalène fondu peut, au contact de l'eau et à des températures supérieures à 110 °C, engendrer la formation de mousse pouvant être responsable de surpressions ; sans oublier qu'il peut attaquer certaines catégories de plastiques, de caoutchoucs et de revêtements.

Les principales caractéristiques physiques et chimiques du naphtalène sont résumées dans le tableau II.1 ci-dessous :

Tableau II.1 : Principales caractéristiques physiques et chimiques du naphtalène (Bonnard et al., 2007 ; Bisson et Houeix, 2011).

Masse molaire	128,16 g.mole ⁻¹
Point de fusion	80,2 – 80,3 °C
Point d'ébullition	217,9 °C
Densité (d ₄ ²⁰)	1,025 à 1,162 (selon les sources)
Densité de vapeur (air = 1)	4,42
Tensions de vapeur	7,2 Pa à 20 °C 10,5 Pa à 25 °C 768 Pa à 75 °C 2,5 kPa à 100 °C 16,2 kPa à 150 °C
Tension superficielle	0,0318 N.m ⁻¹ à 100 °C
Seuil olfactif	0,04 ppm*
Solubilité	30 mg/L à 20 °C
Coefficient de partage log K _{ow}	3 à 3,7 (calculé, selon les sources) 3,4 à 3,7 (expérimental, selon les méthodes)
Point d'éclair	79 à 88 °C (selon les sources)
Température d'auto-inflammation	526 à 587 °C (selon les sources)
Limites d'explosivité (% en volume dans l'air)	0,9 à 5,9 %

* A 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 5,24 mg/m³.

Le naphtalène est relativement proche des composés aromatiques volatils et semi-volatils (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène ou BTEX) ; il est aussi la molécule la plus soluble de la famille des HAP mais sa solubilité dans l'eau (30 mg.L^{-1} à 20°C) est nettement plus faible que celle du benzène (1780 mg.L^{-1}) (Verschueran, 1993).

Le naphtalène est également le plus volatil des HAP avec une pression de vapeur relativement élevée ($10,5 \text{ Pa}$ à 25°C). Il contribue fortement à l'odeur caractéristique des goudrons et peut être présent à des teneurs non négligeables dans l'air à proximité de sites pollués par du goudron de houille ou par de la créosote. A cause de cette volatilité élevée, le naphtalène qui pollue les sols est également un polluant de l'air (Park et al., 1990).

II.1.4.Toxicologie

Chez l'homme, l'absorption du naphtalène a été très peu étudiée. Compte tenu des effets observés lors de l'exposition, il a été admis que le naphtalène pouvait être absorbé à travers le tractus gastro-intestinal, le tractus respiratoire et la peau (US EPA, 1998 ; ATSDR, 2005). Le naphtalène se distribue principalement dans les tissus graisseux (Stanley, 1986) et sa présence a été détectée dans le lait maternel (Pellizzari et al., 1982). L'exposition chronique au naphtalène peut provoquer des nausées, des vomissements, et conduit à des convulsions (Dubé, 2012). Une exposition aigue peut induire des irritations pulmonaires et oculaires. Il peut provoquer des anémies hémolytiques et affecter le foie (Gosselin et al., 1984).

II.1.5.Comportement dans l'environnement

Le naphtalène est présent dans l'environnement (air, eau, sol). Les concentrations de ce polluant dans les différents compartiments sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Présence de naphtalène dans l'environnement (Ineris, 2010).

Milieu	Concentrations
Air	$< 1 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$
Eau de mer	$< 10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$
Sols	$< 2 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$
Sédiments	$< 2 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$

Dans l'environnement, le naphtalène est peu soluble dans l'eau. Il est relativement mobile dans le sol, et lixiviable. Le naphtalène est volatil. Son évaporation depuis la surface du sol est importante, de même à partir de l'eau. Les résultats du seul essai standardisé pour déterminer la biodégradabilité inhérente ont montré que le naphtalène est faiblement biodégradable (2 % de dégradation après 28 j, méthode OCDE 302 C) (CITI, 1992)

II.2. Fluorène

Le fluorène ou 9H-fluorène est un composé chimique de la famille des HAP. Il se présente sous la forme de cristaux blancs, dégageant une odeur proche de celle du naphtalène.

Contrairement à ce que son nom pourrait laisser supposer, cette molécule n'a rien à voir avec l'élément chimique fluor dont elle est dépourvue, le nom de fluorène provient du fait que sous lumière ultraviolette (UV), le composé émet une lumière fluorescente violette (Van Hoof et al., 2001).

Afin d'étudier son comportement dans le sol, il est nécessaire de s'attarder sur ses origines, ses propriétés et ses effets.

II.2.1. Origine et production

Le fluorène fait partie des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) produits commercialement, mais en faibles quantités. Les USA n'en produisent pas (ATSDR, 1995), le Canada en produisait 1 tonne par an en 1986. Il est obtenu :

- soit par réaction de l'acétylène avec de l'hydrogène,
- soit par réaction du charbon de bois avec de l'acide nitrique fumant.

D'autres méthodes peuvent également être utilisées :

- Distillation de goudron de charbon (la teneur en fluorène dans ces goudrons est en moyenne de 2 %),
- Réaction du 2,2-dibromodiphénylméthane avec un hydrate d'hydrazine, en présence de palladium,
- Réduction de diphénylène cétone par le zinc.

Le fluorène est présent dans les combustibles fossiles. Il est libéré dans l'atmosphère lors de la combustion d'huile, d'essence, de fioul, de charbon de bois. Il est présent dans le goudron des revêtements routiers (teneur pouvant atteindre 1,6 %) (OMS IPCS, 1998), dans les effluents de

combustions incomplètes : fumée de cigarette, échappement automobile (véhicules essence : 4,3 à 7,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, véhicules diesel : 2,7 à 4,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (HSDB, 2001), émission d'incinérateurs d'ordures ménagères et dans les émissions des raffineries de pétrole (2,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en France) (OMS IPCS, 1998).

Il fait partie avec le phénanthrène et l'acénaphène des HAP majoritaires dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire des émissions diesel.

II.2.2.Utilisations

Le fluorène est un intermédiaire chimique utilisé dans divers procédés de fabrication, notamment dans la formation de radicaux polyfonctionnels catalyseurs, dans la fabrication de résines et dans la production de teintures.

Il est également employé pour la production de fluorénone et de fluorène-9-acide carboxylique servant à fabriquer des médicaments antidiabétiques et antiarythmiques.

II.2.3.Propriétés physiques et chimiques

Le fluorène est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans le benzène et l'éther. Les deux atomes d'hydrogène en position 9 sont acides, avec un pK_A de 22,6 dans le Diméthylsulfoxyde. La réaction d'une base avec le fluorène donne donc un anion aromatique (de couleur orange très prononcée) très nucléophile. L'anion du fluorène est utilisé de façon similaire à celui du cyclopentadiène ou de l'indène comme ligand en chimie organométallique. Les principales caractéristiques physico-chimiques du fluorène sont résumées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Principales caractéristiques physiques et chimiques du fluorène (Ullmann, 1989 ; Prager, 1995 ; Hempfling et al., 1997 ; Hansch et Hoekman, 1995 ; Ryan et al., 1988).

Masse molaire	166,2 g.mole ⁻¹
Point d'ébullition	295 °C
Densité (d ₄ ²⁰)	1,181 (selon les sources)
Densité de vapeur (air = 1)	5,73
Tensions de vapeur	4.10 ⁻² Pa à 20 °C 9.10 ⁻² Pa à 25 °C
Tension superficielle	Non concerné
Seuil olfactif	Non disponible
Solubilité	1,98 mg.L ⁻¹ à 25 °C
Coefficient de partage log K _{ow}	4,18
Constante d'Henry	9,2 Pa.m ³ .mole ⁻¹ à 25 °C
Coefficient de diffusion dans l'air	4,56.10 ⁻² cm ² .s ⁻¹ à 25 °C
Coefficient de diffusion dans l'eau	6,79.10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹ à 25 °C

II.2.4.Toxicologie

Chez l'homme, aucune étude ne traite de l'effet cancérigène du fluorène. Par contre, l'exposition de la population au fluorène se fait principalement par le tabac et de nombreuses études ont montré que les fumeurs développaient plus facilement des cancers du poumon que les non-fumeurs (INERIS, 2005). Chez l'animal, l'effet cancérigène du fluorène fut testé sur la peau des souris, chez les rats après une exposition par voie orale au fluorène (US EPA, 1989) et après administration subcutanée (Iwata et al., 1981 ; Shear et Luter, 1941). Mais toutes ces données ne permettent pas de conclure quant au caractère cancérigène du fluorène. En revanche, une exposition (chronique ou aigue) au fluorène induit principalement des troubles hépatiques et hématologiques.

II.2.5.Comportement dans l'environnement

Le fluorène est présent dans l'environnement (air, eau, sol). Les concentrations de ce polluant dans les différents compartiments sont résumées dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Présence de fluorène dans l'environnement (INERIS, 2005).

Milieu	Concentration
Air	< 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Eau	
Eaux de surface	< 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Eaux de pluie	< 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Eaux souterraines	< 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Sol	< 10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Sédiments	< 500 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Peu soluble dans l'eau, son processus d'adsorption sur les sédiments est très important. Cependant, le fluorène ne se dégrade pas facilement dans les eaux de surfaces : 0% de dégradation a été observée après 28 jours lors d'un essai normalisé (méthode OCDE 301C) (CITI, 1992). Dans le sol, le fluorène est extrêmement peu mobile et sa volatilisation à sa surface n'est pas un phénomène significatif. Il ne se dégrade pas facilement dans le sol : des demi-vies allant de 32 jours à 60 jours ont été mesurées (Howard et al., 1991).

Le fluorène est principalement sous forme vapeur dans l'atmosphère où il peut être dégradé en réagissant avec des radicaux hydroxyles formés par réactions photochimiques. Sa demi-vie due à ces processus d'oxydation a été estimée à 29h.

II.3. Méthodes de détection et de quantification des HAP dans la matrice sol (INERIS, 2005)

Les échantillons de sols doivent être prélevés dans des tubes hermétiques en verre, puis transportés et conservés à l'obscurité et au froid ($4 \pm 2^\circ\text{C}$). Selon la technique d'analyse utilisée par la suite et selon le degré de pollution de l'échantillon étudié les HAP contenus dans un sol sont extraits :

- par un solvant d'extraction polaire (solution à base de méthanol, acétone,...) sous l'effet d'une agitation mécanique. Ce type d'extraction convient pour des sols faiblement pollués analysés par la suite par chromatographie en phase liquide (phase mobile méthanol ou acétonitrile) couplée à une détection par spectrophotométrie UV ou/et par fluorimétrie (CLHP/UV et/ou fluorimétrie), avec un dosage par étalonnage externe,
- par un solvant d'extraction faiblement polaire (dichlorométhane, toluène,...) dans un

extracteur de type Soxhlet ou par ultrasons. Ce type d'extraction convient pour des sols fortement pollués analysés par la suite par chromatographie en phase liquide (phase mobile méthanol ou acétonitrile) couplée à une détection par spectrophotométrie UV ou/et par fluorimétrie (CLHP/UV et/ou fluorimétrie), avec un dosage par étalonnage externe,

- par extraction thermique directe opérée par chauffage de l'échantillon à 340°C dans une chambre d'extraction thermique, les composants sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse (colonne capillaire, phase stationnaire faiblement polaire) couplée à un spectromètre de masse (CPG/SM), avec un dosage par étalonnage interne.

Pour cette étude, nous avons choisi d'extraire les HAP (naphtalène et fluorène) par ultrasons à l'aide d'un solvant peu polaire : le dichlorométhane. Les extraits obtenus ont été analysés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), avec le méthanol comme phase mobile, couplée à une détection par spectrophotométrie UV et avec un dosage par étalonnage externe.

La Figure II.3 présente le principe de fonctionnement de la HPLC (Rosset et al., 1982).

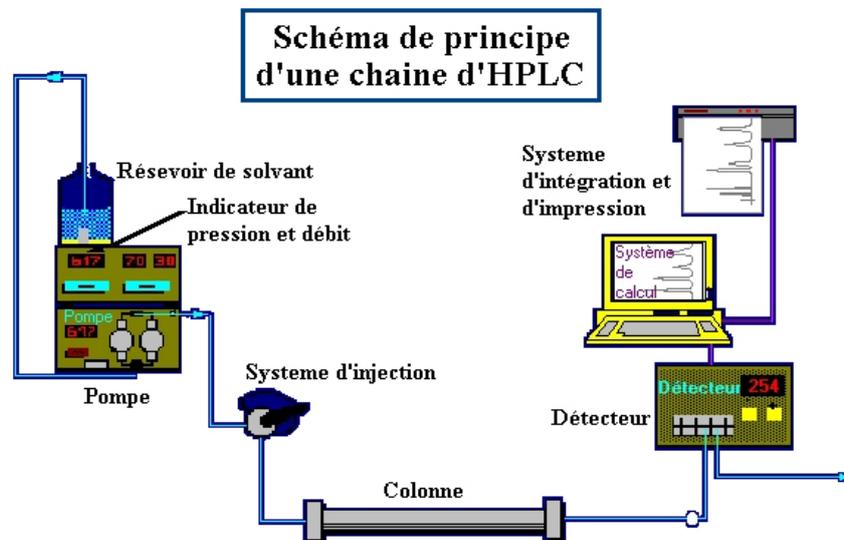


Figure II.3 : Principe de fonctionnement de la HPLC.

La chromatographie est une méthode d'analyse immédiate qui permet de séparer les constituants d'un mélange. Cependant, cette méthode nécessite une instrumentation sophistiquée : un réservoir de solvant (éluant), une pompe, un injecteur, une colonne, un détecteur et un intégrateur. Elle est basée sur les différences entre les constantes d'équilibre des constituants d'un mélange lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles et une phase stationnaire qui les retarde. Sous l'effet d'entraînement exercé par la phase mobile et l'effet de

rétenion exercé par la phase stationnaire, les constituants du mélange se déplacent à des vitesses différentes d'où leur séparation.

La chromatographie en phase liquide a l'avantage, par rapport à la chromatographie en phase gazeuse, de n'être limitée ni par la volatilité de l'échantillon ni par sa stabilité thermique. Pour ses avantages, la HPLC est utilisée pour l'analyse d'un grand nombre de familles de composés organiques : protéines, pesticides, polymères synthétiques et parmi eux les produits pétroliers (dont HAP).

Les composés à analyser (solutés), initialement contenus dans la phase solide, sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide qui est poussée par la pompe sous haute pression et parcourt ainsi le système chromatographique. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire dans la colonne chromatographique. En sortie de colonne, grâce au détecteur les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme. Les données sont, par la suite, traitées par l'intermédiaire d'un intégrateur. Une intégration qui, consiste à mesurer la surface sous un pic, dépend de la largeur du pic et du seuil d'intégration représentant la valeur du signal à partir de laquelle le calculateur repère un début de pic (Rosset et al., 1982).

Dans le cadre de ce projet, nous avons analysé le naphtalène dans le sol par une HPLC (Waters 600) équipée d'un détecteur UV-Visible pour les raisons suivantes :

- il s'agit d'une méthode qui permet de suivre en continu la séparation et de mesurer la concentration des solutés,
- le produit à détecter absorbe la lumière à une longueur d'onde accessible à l'appareil,
- la phase mobile n'absorbe pas la lumière à la longueur d'onde que nous avons choisie,
- le coefficient d'absorption de l'échantillon suffisamment grand,

Ce choix est également lié à la sensibilité recherchée et à la disponibilité de l'appareil.

Chapitre III

Pour l'étude de la pollution des sols par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), une quantité de sol a été prélevée au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP). Les principales caractéristiques de ce sol ont été déterminées

III.1. Echantillonnage du sol

L'échantillonnage du sol doit tenir compte des différentes particularités qui lui sont associées. En effet, le sol se distingue des autres milieux (eau, air) par son degré d'hétérogénéité de constitution et de distribution et par ses caractéristiques qui permettent parfois la migration des contaminants.

Étant donné les différents modes de déposition géologique, la nature et la composition du sol peuvent varier rapidement sur de courtes distances, aussi bien dans le plan horizontal que vertical. Également, les sols de surface sont souvent remaniés par l'action de l'homme.

L'échantillonnage des sols constitue alors une partie importante d'une étude de caractérisation d'un terrain et fait aussi partie intégrante des travaux de restauration.

Un sol, d'une quantité de 200 kg, a été prélevé au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique (Bouayed et Flici, 2013), selon le principe d'échantillonnage de la figure III.1. Ce sol a été séché et tamisé manuellement deux fois selon la norme **AFNOR 31-100**, et ce afin de récupérer la fraction de sol inférieure à 2000 μm qui, par la suite, a été séchée à l'air libre pendant presque une année.

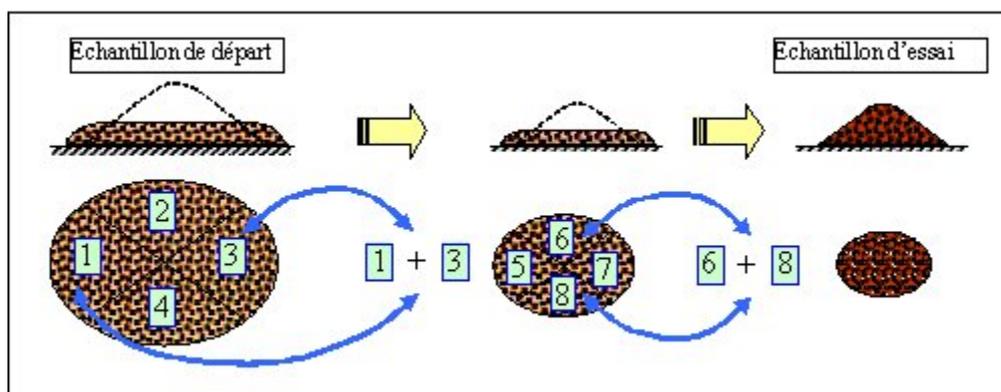


Figure III.1 : Principe d'échantillonnage des sols.

III.2. Caractérisation du sol

Trois essais ont été réalisés pour chacune des principales caractéristiques physico-chimiques et la valeur moyenne a été prise comme résultat final.

III.2.1 Analyse granulométrique

C'est dans les sciences de la Terre que la granulométrie connaît les applications les plus nombreuses et les plus variées : elle permet en particulier, en géologie, de préciser les conditions de sédimentation ; en pédologie, elle offre une définition quantitative d'un des caractères fondamentaux des sols : la texture.

La granulométrie a pour objet la mesure de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses et la définition des fréquences statistiques des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié.

Cette analyse consiste à répartir les grains de sol en une série de classes dimensionnelles de plus en plus petites, par passage à travers des mailles carrées de toile métallique de plus en plus étroites.

Le tamisage peut être effectué par agitation à sec ou sous l'action d'un courant d'eau ; la quantité à tamiser dépend de la taille des grains et de la surface des tamis. La durée du tamisage, en général de l'ordre d'un quart d'heure, dépend de la friabilité de l'échantillon. Les refus successifs et l'ultime tamisât sont pesés, l'analyse fournit donc le poids et non le nombre des grains de chaque classe dimensionnelle.

L'analyse granulométrique du sol a été effectuée à sec, au niveau du département Génie Minier de l'Ecole Nationale Polytechnique, sur un échantillon de 200g. La pesée du tamisât a permis de déterminer les pourcentages massiques de chaque classe granulométrique.

L'analyse granulométrique sur la fraction de sol inférieure à 80 μm a été effectuée, au niveau du Laboratoire Central des Travaux Publics (LCTP) d'Hussein Dey, par sédimentation conformément à la norme **NFP 94-057**. Les résultats de ces deux analyses granulométriques sont présentés sur la figure I.2.

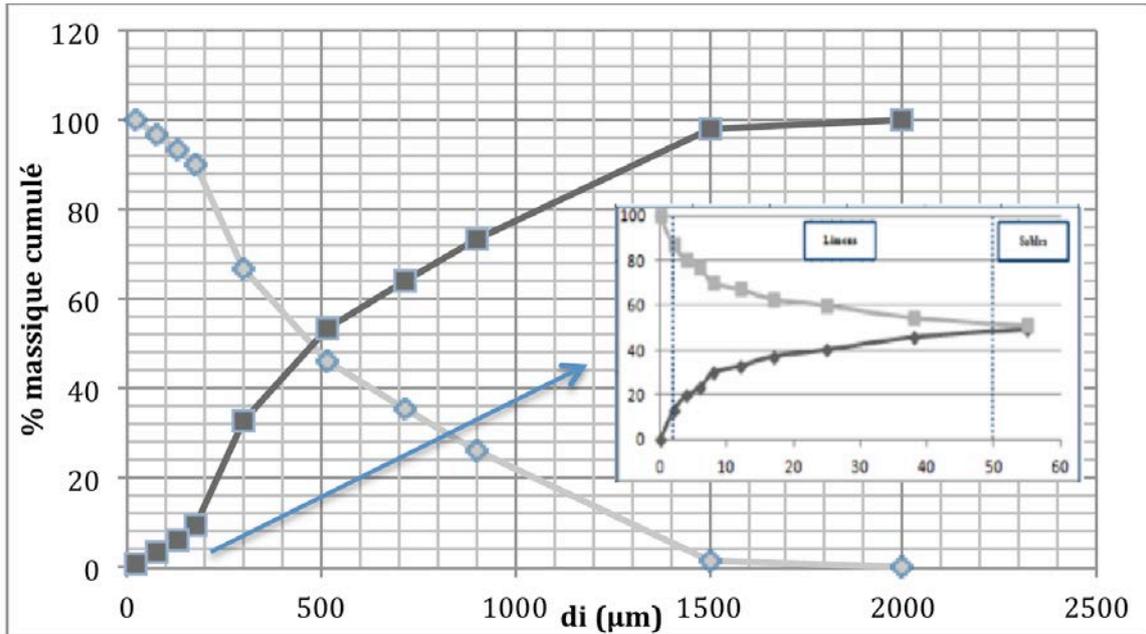


Figure III.2 : Analyse granulométrique du sol ENP.

D'après la courbe obtenue par l'analyse granulométrique, le sol de l'ENP contient une grande proportion de sables (50%). Il est peu argileux, vu qu'il contient seulement 13% d'argiles et 37% de limons.

III.2.2 Hétérogénéité

D'après l'analyse granulométrique en PPQ, le diamètre d_{10} est égal à 180 μm , le diamètre moyen d_{50} est égal à 490 μm , et le diamètre d_{60} est de 625 μm .

Le coefficient d'uniformité (CU) qui est le rapport entre le d_{60} et le d_{10} est de 3,47. Le CU du sol ENP est supérieur à 2 ce qui signifie que la granulométrie du sol est hétérogène.

III.2.3. Texture

La texture du sol se déduit directement de l'analyse granulométrique en portant les pourcentages d'argiles, de limons, et de sables lus sur la courbe cumulative, sur le triangle des textures (Figure III.3).

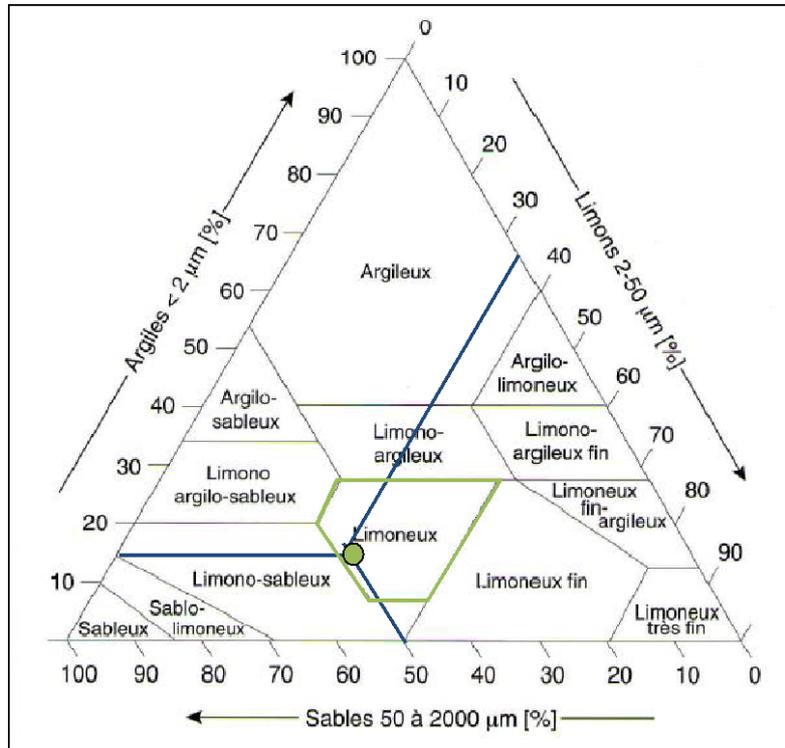


Figure III.3 : Texture du sol de l'ENP.

Le sol de l'ENP est donc de type limoneux. Dans ce type de sols, lorsque la proportion de limons est trop importante par rapport à celle des argiles, la structure a tendance à être massive (Duchaufour, 2001).

III.2.4 Masse volumique

III.2.4.1 Masse volumique apparente

Une éprouvette graduée a été remplie avec une masse de sol ($m_{sol} = 3g$), le volume apparent qu'occupe cette masse est égal à $V_a = 2,5 mL$ ce qui nous permet de déterminer la masse volumique apparente ρ_a selon l'expression suivante :

$$\rho_a = \frac{m_{sol}}{V_a} = 1,200 \text{ g.cm}^{-3} \quad (III.1)$$

III.2.4.2. Masse volumique réelle

Elle est déterminée selon la norme **NF T 51-063**, en introduisant une masse de sol ($m_{sol} = 3g$) dans une éprouvette graduée à laquelle un volume connu d'eau ($V_{eau} = 5mL$) est ajouté

graduellement. Une partie de ce volume surnage au-dessus du sol, ce qui signifie que la totalité des interstices du sol est comblée par l'eau.

Connaissant la masse totale : $m_T = m_{\text{sol}} + m_{\text{eau}} = 8g$.

Connaissant le volume d'eau en excès : $V_{\text{excès}} = 3,7 \text{ mL} \rightarrow m_{\text{excès}} = 3,7 g$.

Les pores étant remplis d'eau, leur volume est alors : $V_p = V_e + V_{\text{excès}} = 1,3 \text{ cm}^3$.

D'où, la masse volumique réelle du sol qui est calculée selon l'équation :

$$\rho_r = \frac{m_{\text{sol}}}{(V_a - V_p)} = 2,500 \text{ g.cm}^{-3} \quad (\text{III.2})$$

Sachant que V_a est le volume apparent du sol en cm^{-3} .

III.2.5 Porosité

La mesure de la porosité (ε) se fait de la même manière que pour la masse volumique réelle. Connaissant le volume des pores ($V_p = 1,3 \text{ cm}^3$) et le volume apparent ($V_a = 2,5 \text{ cm}^3$), nous pouvons déterminer la porosité par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_a} = 52\% \quad (\text{III.3})$$

III.2.6. Perméabilité

La perméabilité (K) a été mesurée au Laboratoire Central des Travaux Publics (LCTP) conformément à la norme **XPP 94-090-1**.

Une masse de sol (65,48 g) est introduite dans un moule cylindrique placé dans un œdomètre. Ce dernier est composé d'un tube gradué relié, d'un côté au moule cylindrique pour alimenter l'échantillon en eau, et de l'autre, à un tube qui collecte l'eau non absorbée par l'échantillon. Une pression de 0,05 bar est exercée sur la masse. A l'aide d'un chronomètre, le temps d'écoulement de la charge d'eau dans l'échantillon est mesuré. La baisse du niveau d'eau étant suffisamment lente, nous pouvons supposer que le régime est permanent, et donc appliquer la loi de Darcy :

$$K = \frac{2.3 s_t}{s} \frac{H_m}{t} \log \frac{h_1}{h_2} = 5.558.10^{-5} \text{ cm/s} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

s_t : section du tube contenant l'eau ($2,44 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$),

S : section du moule ($38,5 \text{ cm}^2$),

h_1 : hauteur initiale d'eau (60 cm),

h_2 : hauteur finale d'eau (40 cm),

H_m : hauteur du moule (1,2 cm),

t : temps d'écoulement de l'eau (s).

III.2.7. Taux d'humidité

La mesure du taux d'humidité se fait suivant la norme **NF X 31-102** qui consiste à mettre une quantité de sol ($m_0 = 200 \text{ g}$) à l'étuve à 105°C pendant 24h. Une fois la masse sortie de l'étuve et refroidie dans un dessiccateur, elle est pesée puis réintroduite dans l'étuve pendant 1h. A sa sortie, elle est à nouveau pesée puis réintroduite, et ce, autant de fois que nécessaire jusqu'à ce que la masse ($m_1 = 192,440 \text{ g}$) devienne constante et, par conséquent, que le sol ne contienne plus d'eau. Le taux d'humidité (H) peut alors être calculé comme suit :

$$H = \frac{m_0 - m_1}{m_0} = 3,78\% \quad (\text{III.5})$$

Avec :

m_0 : masse de la prise d'essai avant séchage (g),

m_1 : masse de la prise d'essai après séchage (g).

III.2.8. Matière organique

La matière organique (MO) est déterminée selon la norme **NF X 31-071** qui consiste à mettre une quantité de sol ($m_0 = 5,0012 \text{ g}$) à l'étuve à 105°C pendant 1h (Jeannot, 2001). Après refroidissement de la masse dans le dessiccateur, l'échantillon est pesé ($m_1 = 4,8445 \text{ g}$) puis mis dans un four à 550°C pendant 20 min. Après refroidissement dans le dessiccateur, la masse finale est pesée ($m_2 = 4,6509 \text{ g}$). La matière organique est calculée à partir de la relation suivante :

$$MO = \frac{m_1 - m_2}{m_0} = 3,87\% \quad (\text{III.6})$$

Avec :

m_0 : masse initiale de la prise d'essai (g),

m_1 : masse de la prise d'essai après séchage à l'étuve (g),

m_2 : masse de la prise d'essai après calcination dans le four (g),

III.2.9. Carbone organique

Le pourcentage en carbone organique dans le sol peut être déduit directement du pourcentage de la matière organique calculée précédemment selon la relation suivante (Mathieu, 2003) :

$$CO = 0,58 \times MO = 2,24\% \quad (\text{III.7})$$

III.2.10. pH

Le pH du sol est déterminé, suivant la norme **NF X 31-103**, par la mise en solution de 5 g de sol dans 50 mL d'eau distillée. Après 30 min d'agitation à une vitesse de 500 tours/min, le mélange doit décanter pendant 3h. A l'aide d'un pH-mètre, le pH de la solution en contact avec le sol est mesuré. Le pH du sol ENP est de **8,74**.

III.2.11. Conductivité

La conductivité est mesurée selon la norme **ISO 11265:1994**. Un échantillon de 5g de sol est introduit dans 100 mL d'eau distillée et mis en agitation pendant 5 min à une vitesse de 500 tr/min. Le mélange décante pendant 24h, et à l'aide d'un conductimètre, la conductivité de la solution est mesurée. La conductivité du sol ENP étudié est de **493 $\mu\text{S/cm}$** .

III.2.12. Taux de Fer

Le dosage du fer dans le sol a été effectué, au centre Nucléaire de Draria (CRND), par spectrophotométrie d'absorption atomique selon les étapes suivantes :

- 0,5 g de sol sont introduits dans un bécher en téflon de 50 mL, et sont humectés avec un peu d'eau.
- 20 mL d'HF sont ajoutés et le mélange est évaporé à sec.
- après avoir refroidi, 15 mL d' HClO_4 concentré et 5 mL d'acide nitrique (HNO_3) sont ajoutés.

- la solution claire obtenue après évaporation est refroidie puis filtrer à l'aide d'un papier filtre (N°6).
- Verser cette solution dans une fiole 100 mL et ajuster avec de l'eau distillée.

L'absorbance de la solution, ainsi obtenue, est mesurée à l'aide spectrophotométrie d'absorption atomique (type Avanta Sigma) à une longueur d'onde de 386 nm. La courbe d'étalonnage de la figure III.4 permet de déterminer la concentration en fer de cette même solution.

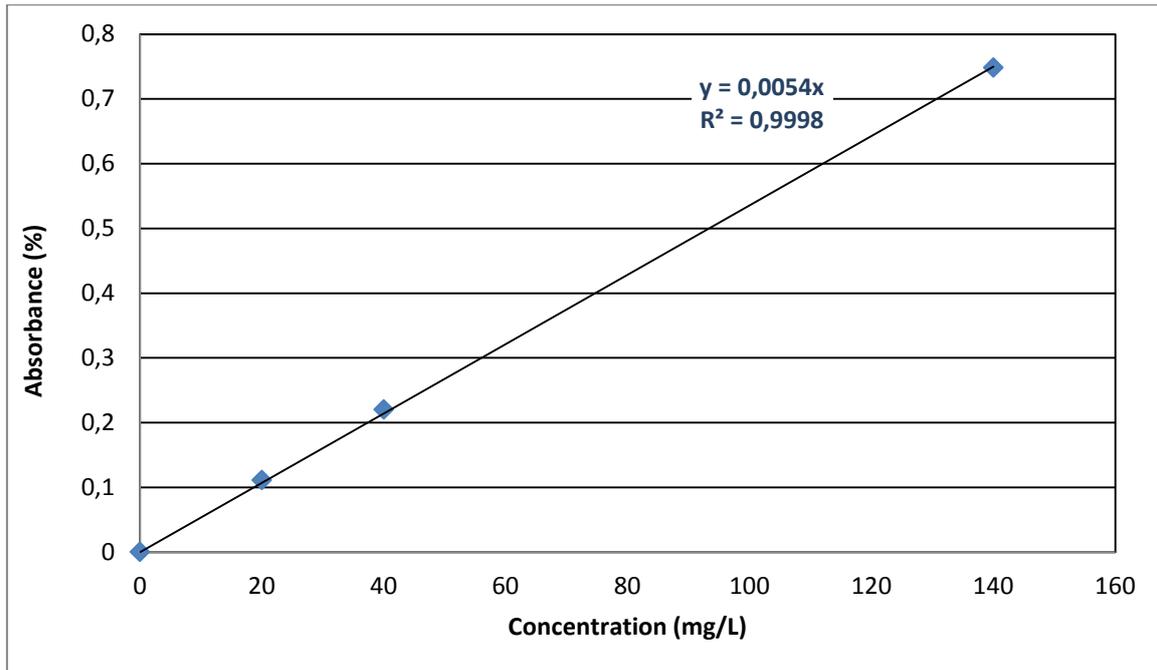


Fig. III.4 : Courbe d'étalonnage du Fer par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique ($\lambda=386\text{nm}$).

Connaissant la concentration en fer de la solution, le volume de la solution et la masse initiale de l'échantillon de sol, il est possible de calculer le taux de fer du sol ENP.

$$Fe = 1,68 \% \quad (\text{III.8})$$

La plupart des études antérieures concernant la pollution des sols par les HAP ont été faites avec les HAP les plus légers, à savoir : le naphthalène, le phénanthrène, l'anthracène, ou encore le pyrène. Nous avons, nous aussi, choisi le naphthalène (2 cycles) et le fluorène (3 cycles) comme polluants modèles à cause de leurs présence dans l'environnement, toxicité, capacité à s'adsorber et leurs temps de demi-vie dans le sol. De plus, l'Agence Américaine de la Protection de l'Environnement l'a désigné parmi les seize HAP prioritaires à surveiller dans les différents écosystèmes (air, eau et sol).

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence la nature du sol étudié en donnant quelques-unes de ses principales caractéristiques. Cependant, avant de polluer le sol, il est nécessaire de vérifier la concentration initiale de HAP (Naphtalène et Fluorène) dans le sol ENP.

III.3. Détection d'éventuelles traces de naphtalène dans le sol

Pour pouvoir détecter les traces de naphtalène par HPLC, nous devons d'abord déterminer la longueur d'onde et le temps de rétention de ce composé. Pour ce faire, nous avons injecté une solution à 5 mg de naphtalène par litre de méthanol (le méthanol ayant été injecté seul au préalable pour déterminer son spectre d'absorption UV).

Remarque : le méthanol a été utilisé à la fois comme éluant, et comme solvant pour le naphtalène, et ce pour limiter le nombre de pics sur le chromatogramme).

Le chromatogramme et le spectre de la solution de naphtalène à 5 mg/L dans méthanol est présenté sur la Figure III.5.

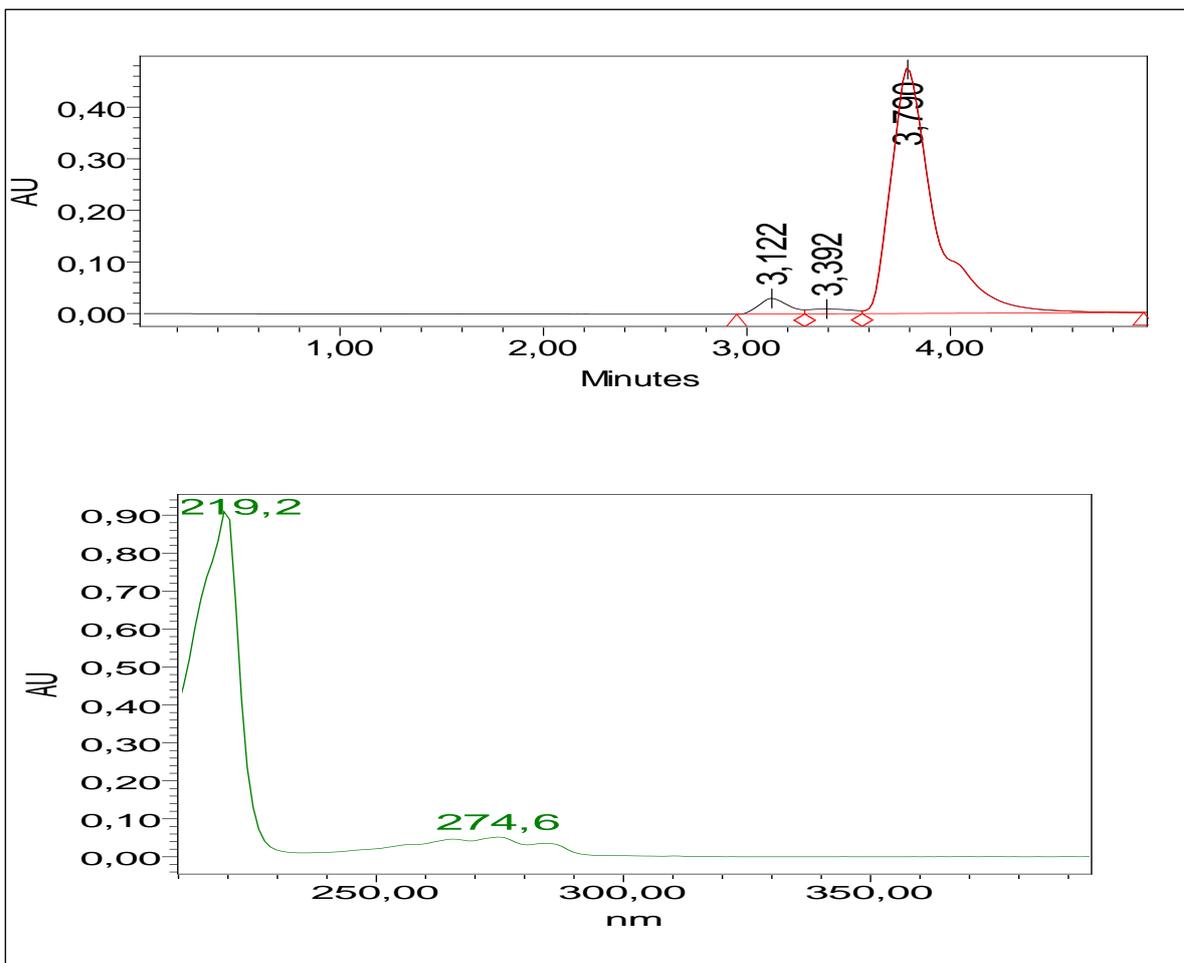


Figure III.5 : Chromatogramme et spectre d'une solution de naphtalène à 5 mg/L.

La Figure III.5 indique que le maximum d'absorbance pour le naphthalène se situe à une longueur d'onde de **219 nm** et que son temps de rétention est d'environ **3,79 min**.

Afin de déterminer la concentration de naphthalène dans le sol, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage qui servira de référence. Pour cela, nous avons préparé des solutions étalons (naphthalène/méthanol) de concentrations connues (5 ; 15 ; 30 ; 50 et 60mg/L). Pour chaque concentration, nous avons calculé les aires des pics sur les chromatogrammes. La courbe d'étalonnage est présentée sur la Figure III.6.

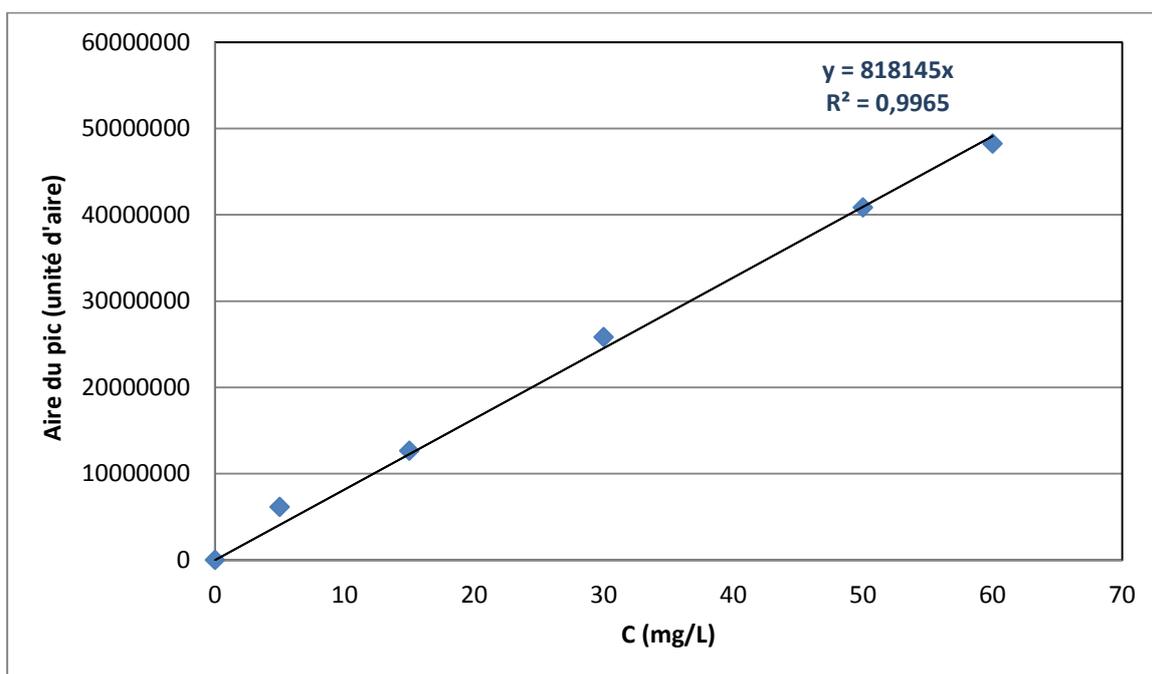


Figure III.6 : Courbe d'étalonnage du naphthalène par HPLC ($\lambda=219$ nm).

L'échantillon de sol ENP a subi une extraction par ultra-sons à l'aide du dichlorométhane pour extraire d'éventuelles traces de naphthalène. L'analyse de l'extrait par HPLC est donnée par la Figure III.7.

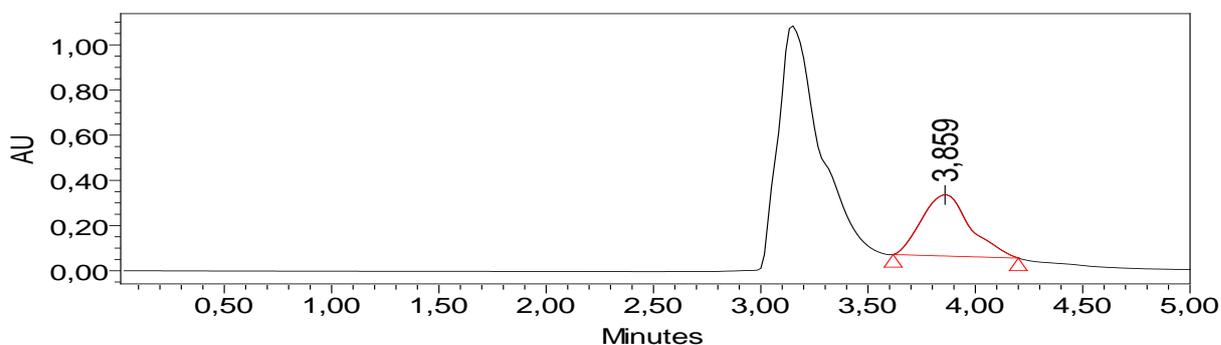


Figure III.7 : Détection du naphthalène dans le sol ENP.

Après intégration, il s'avère que le sol ENP ne contient pas de naphthalène car la concentration mesurée est largement inférieure à la limite de détection par HPLC.

III.4. Détection d'éventuelles traces de fluorène dans le sol

Pour pouvoir détecter les traces de fluorène par HPLC, nous devons d'abord déterminer la longueur d'onde et le temps de rétention de ce composé. Pour ce faire, nous avons injecté une solution à 60 mg de naphthalène par litre de méthanol (le méthanol ayant été injecté seul au préalable pour déterminer son spectre d'absorption UV).

Le chromatogramme et le spectre de la solution de fluorène (à 60 mg/L dans méthanol) est présenté sur la Figure III.8.

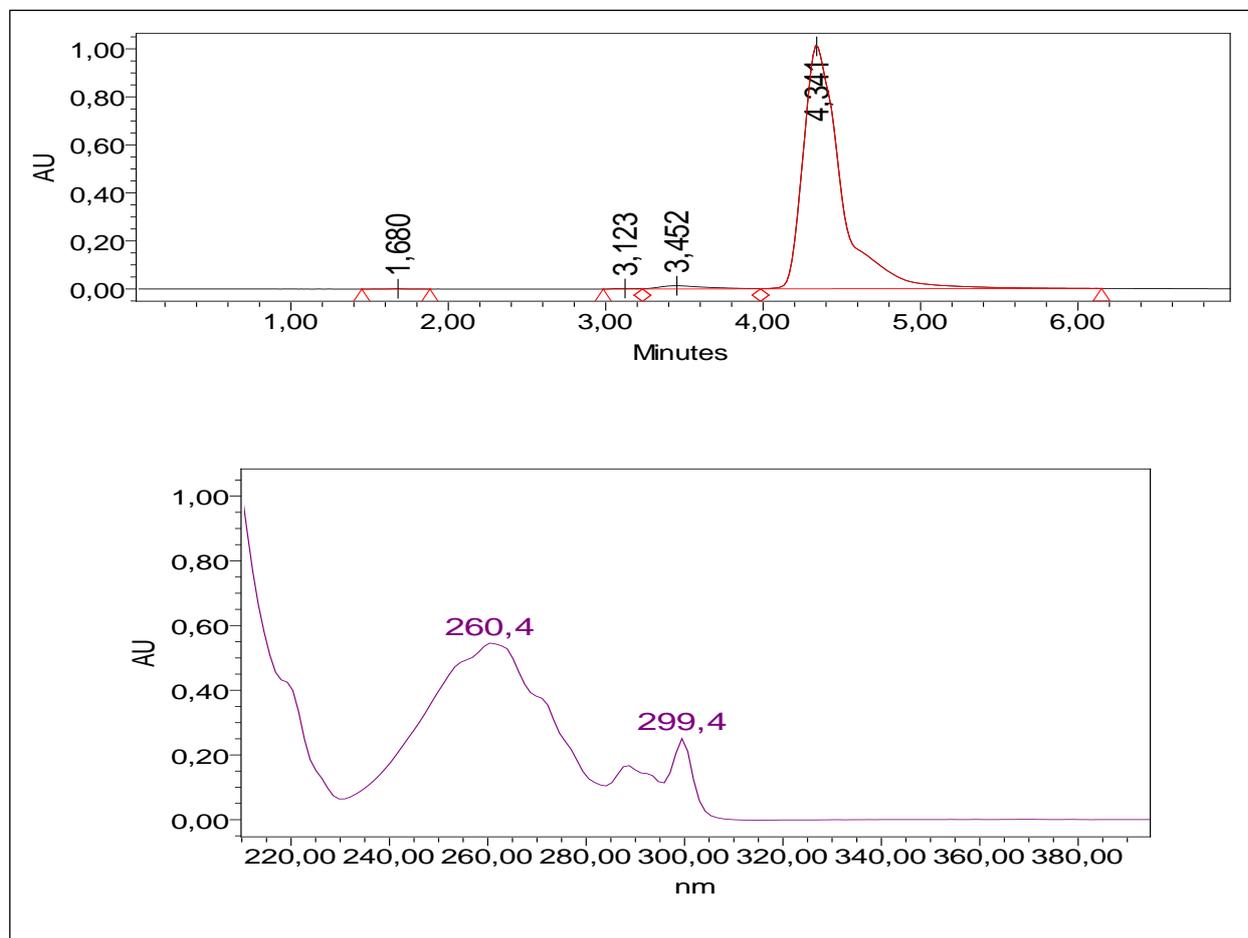


Figure III.8 : Chromatogramme et spectre d'une solution de fluorène à 60 mg/L.

La Figure III.8 indique que le maximum d'absorbance pour le fluorène se situe à une longueur d'onde de **212 nm** et que son temps de rétention est d'environ **4,34 min**.

Afin de déterminer la concentration de fluorène dans le sol, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage qui servira de référence. Pour cela, nous avons préparé des solutions étalons (fluorène/méthanol) de concentrations connues (5 ; 15 ; 30 et 60mg/L). Pour chaque concentration, nous avons calculé les aires des pics sur les chromatogrammes. La courbe d'étalonnage est représentée sur la Figure III.9.

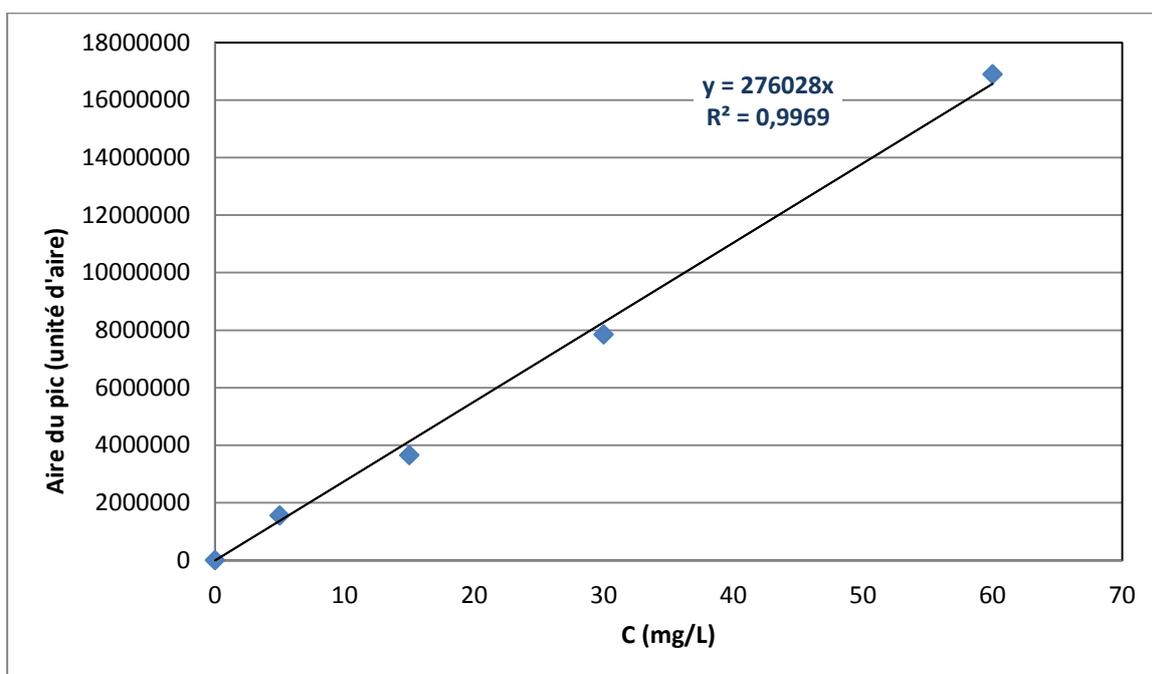


Figure III.9 : Courbe d'étalonnage du fluorène par HPLC ($\lambda=212\text{nm}$).

L'échantillon de sol ENP a subi une extraction par ultra-sons à l'aide du dichlorométhane pour extraire d'éventuelles traces de fluorène. L'analyse de l'extrait par HPLC est donnée par la Figure III.10.

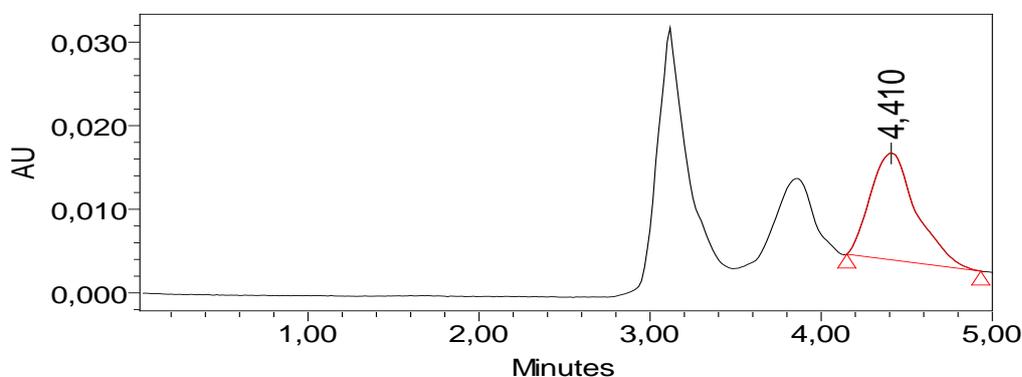


Figure III.10 : Détection du fluorène dans le sol ENP.

Après intégration, il s'avère que le sol ENP ne contient pas de fluorène car la concentration mesurée est largement inférieure à la limite de détection par HPLC.

Le Tableau III.1 résume toutes les caractéristiques physico-chimiques mesurées pour le sol de l'ENP.

Tableau III.11 : Caractéristiques du sol ENP.

Caractéristique	Mesure
Masse volumique apparente (g/cm³)	1,200
Masse volumique réelle (g/cm³)	2,500
Porosité (%)	52
Perméabilité (cm/s)	5.558.10 ⁻⁵
Taux d'humidité (%)	3,78
Matière organique (%)	3,87
Carbone organique (%)	2,24
pH	8,74
Conductivité (µS/cm)	493
Taux de Fer (%)	1,68
Concentration en Naphtalène (mg/kg_{sol})	<Ld
Concentration en Fluorène (mg/kg_{sol})	<Ld

Les résultats du tableau III.1 montrent que nous disposons d'un sol hétérogène relativement basique ayant un caractère minéral vu que le pourcentage en matière organique (MO) est inférieur à 10%.

La fraction organique du sol est supérieure à 1% ce qui laisse penser que l'adsorption de composés organiques hydrophobes sur sa matrice organique pourrait être importante.

Par ailleurs, ce sol devrait permettre une bonne infiltration car les valeurs de la perméabilité sont situées dans l'intervalle de la perméabilité des sables (10^{-6} - 2.10^{-4} cm/s). Ainsi, le sol considéré est vulnérable à la pollution et le risque de contamination des eaux souterraines est réel. C'est pourquoi, il est d'autant plus intéressant d'étudier la pollution de ce sol par les HAP. Enfin, le fait que le sol ENP renferme une quantité de fer (même faible) et ne contienne pas de naphtalène ou de fluorène, nous permet d'aborder plus aisément la partie pollution.

Chapitre IV

Le traitement par Fenton-like consiste à mettre en place une réaction chimique d'oxydation avancée avec des conditions (pH) et des réactifs adéquats (peroxyde d'hydrogène en présence de fer), puis à arrêter la réaction et à procéder à une extraction solide-liquide afin d'analyser les résidus de polluants dans le sol.

La méthodologie et le protocole choisis ont été inspirés de travaux antérieurs sur le traitement des sols pollués par Fenton combiné à de la biodégradation.

IV.1. Méthodologie expérimentale

IV.1.1 Pollution du sol par les HAP

Les essais réalisés sur le sol ENP, dans le chapitre précédent, ont montré que ce sol ne contenait ni de naphthalène ni de fluorène. Il est donc impératif de polluer « artificiellement » le sol au laboratoire. A cet effet, les HAP ont été dissous dans un solvant approprié, l'acétone. En plus du fait que les HAP (naphthalène et fluorène) soient très solubles dans ce solvant, ce dernier s'évapore très vite à température ambiante permettant ainsi aux HAP de se fixer de manière homogène dans le sol.

IV.1.1.1. Pollution du sol avec du naphthalène

Le sol ENP a été aspergé avec une solution naphthalène-acétone, puis laissé au repos pendant 24h, à l'abri de la lumière, dans un récipient ouvert afin que l'acétone s'évapore. Ainsi, le sol a été pollué au naphthalène à un taux de 6 mg/g de sol.

IV.1.1.2. Pollution du sol avec un mélange naphthalène-fluorène

Le sol ENP a été aspergé avec une solution fluorène-acétone, puis laissé au repos pendant 24h, à l'abri de la lumière, dans un récipient ouvert afin que l'acétone s'évapore. Ainsi, le sol la quantité de fluorène dans le sol a atteint les 2 mg/g de sol.

Après avoir été pollué avec le fluorène, le sol a été pollué avec du naphthalène, selon le même principe que précédemment, à raison de 6 mg/g de sol.

Une fois le sol ENP pollué aux HAP, des essais de décontamination par oxydation Fenton ont été conduits.

IV.1.2. Oxydation Fenton-like

Le traitement du sol par oxydation Fenton-like a été effectué selon les étapes suivantes :

- des quantités de 20 g de sol pollué ont été introduites dans des erlenmeyers.
- dans chaque erlenmeyer, 59 mL d'eau distillée ont été ajoutés, et le mélange sol-eau a été mis en agitation.
- Une quantité de Na_3N a été ajoutée à l'eau pour inhiber toute dégradation biologique des HAP.
- afin de faire varier le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ (100/1 ; 200/1 ; 300/1 et 400/1), des masses différentes de fer ont été pesées puis introduites dans les erlenmeyers.
- la réaction étant favorisée dans un milieu acide, le pH du mélange (qui était environ de 8,7), a été ajusté avec quelques gouttes d'acide sulfurique (H_2SO_4).
- la réaction a ensuite été lancée dans chacun des erlenmeyers par l'ajout de 1 mL d'eau oxygénée à 30 %, quantité fixée pour obtenir les rapports molaires choisis.
- les erlenmeyers ont été tenus à l'abri de la lumière, et sont restés ouverts pour éviter toute explosion due à une accumulation de gaz.
- Après traitement, la réaction à l'intérieur de chaque erlenmeyer prélevé a été stoppée avec 1 mL d'une solution de sulfite de sodium à 20%.
- les mélanges réactifs-sols ont été centrifugés pendant 10 min à 1600 tr/min pour séparer la phase liquide du sol.

IV.1.3. Extraction et analyse des HAP résiduels dans le sol

Une fois le sol séparé de la solution aqueuse, le HAP résiduel est extrait du sol par deux extractions successives à l'aide d'un solvant approprié (le dichlorométhane) comme suit :

- 2 g de sol traité ont été pesés puis mis en contact avec 1,5 g de sulfate de sodium afin de les assécher.
- le sol sec subit une première extraction en étant mis en contact avec 12 mL de dichlorométhane, pendant 10 min dans, une cuve à ultrasons. Le surnageant est alors filtré et récupéré pour être conservé dans un tube à l'abri de la lumière.
- le sol subit ensuite une deuxième extraction aux ultrasons avec 6 mL de dichlorométhane pendant 10 min puis, le surnageant est récupéré par filtration et est mélangé au premier extrait pour être ensuite analysé.

Après extraction, chaque échantillon a été analysé par HPLC (phase mobile méthanol) couplée à une détection par spectrophotométrie UV.

IV.2. Rendement de décontamination par Fenton-like

Connaissant la quantité initiale de naphthalène et de fluorène dans le sol, et ayant la quantité résiduelle, il est possible de calculer un rendement de décontamination (R) par la relation suivante :

$$R = \frac{q_0 - q}{q_0} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Avec

q_0 : quantité initiale du polluant (naphthalène ou fluorène) dans le sol (mg/g),

q : quantité résiduelle du polluant (naphthalène ou fluorène) dans le sol après traitement (mg/g),

R : rendement de décontamination (%).

IV.3. Essais de décontamination par Fenton-like

Des essais, à l'échelle laboratoire, et en mode batch de décontamination par Fenton-like ont été conduits sur un sol artificiellement pollué par des HAP (naphthalène et du fluorène). L'objectif principal étant la mise au point d'un protocole expérimental pour l'oxydation avancée comme étape de prétraitement pouvant être suivie par une biodégradation des polluants organiques présents dans le sol. Une fois le protocole expérimental établi, l'influence de plusieurs paramètres : rapport peroxyde/fer, pH, temps d'oxydation et nature de la pollution (individuelle ou croisée) a été étudiée.

IV.3.1 Influence du rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$

Le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ est connu pour avoir une influence sur l'efficacité de la décontamination des sols par la méthode Fenton (Lu et al., 2010 ; Yap et al., 2011). A cet effet, nous avons réalisé des essais à différentes teneurs en fer afin de faire varier le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fer}$ de 100/1 à 400/1. Un essai avec du peroxyde d'hydrogène seul a également été réalisé. Le Tableau IV.1 présente les différentes masses de fer utilisées.

Tableau IV.1 : Masses de fer et rapports molaires $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ pour les essais Fenton.

Rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$	Sans fer	100:1	200:1	300:1	400:1
Masse de fer (g)	0	5,4672	2,7336	1,8224	1,3668

Les essais Fenton ont été réalisés sur un sol pollué avec du naphthalène dans les conditions suivantes :

- Masse du sol : $m_{\text{sol}} = 20 \text{ g}$,
- Quantité initiale de naphthalène dans le sol : $q_0 = 6\text{mg/g}$,
- Rapports molaires : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fer} = 100:1, 200:1, 300:1, 400:1$ et sans ajout de fer,
- $\text{pH} = 6,5$,
- Temps de réaction : $t = 72 \text{ heures}$,
- Température : $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le naphthalène résiduel dans le sol après décontamination est extrait puis analysé par HPLC couplée à une spectroscopie UV/Visible et le pic obtenu sur chaque chromatogramme a été intégré. Un exemple de chromatogrammes obtenus, après traitement, est présenté par la figure (IV.1). L'aire du pic a ensuite été reportée sur la courbe d'étalonnage (Figure III.6) pour déterminer la quantité de naphthalène contenue dans l'extrait puis celle du sol décontaminé.

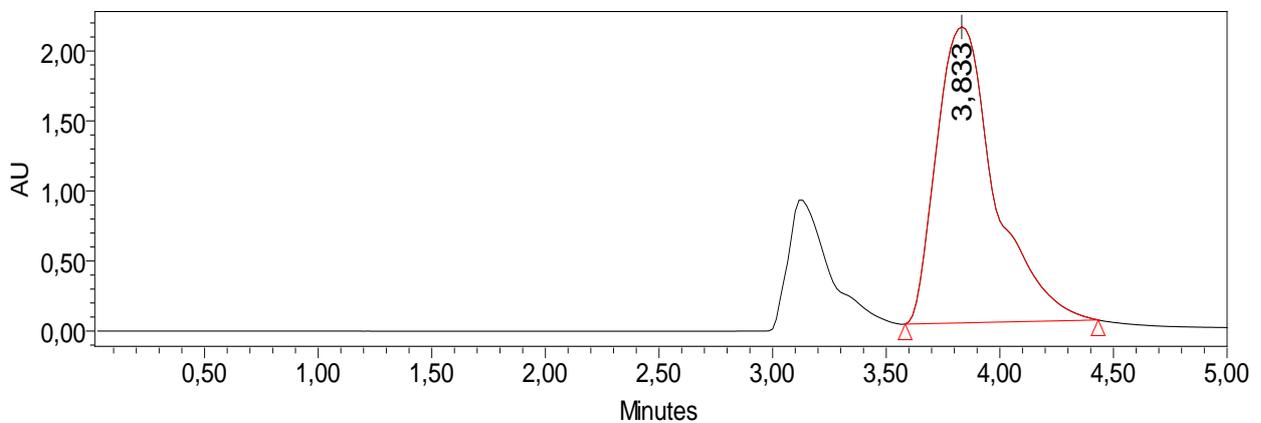


Figure IV.1 : Détection du naphthalène résiduel ($\text{pH} = 6,5$; rapport = 100/1 ; $t=72\text{h}$ et $T=25^\circ\text{C}$).

Les rendements pour les différents rapports molaires considérés sont présentés par la figure IV.2.

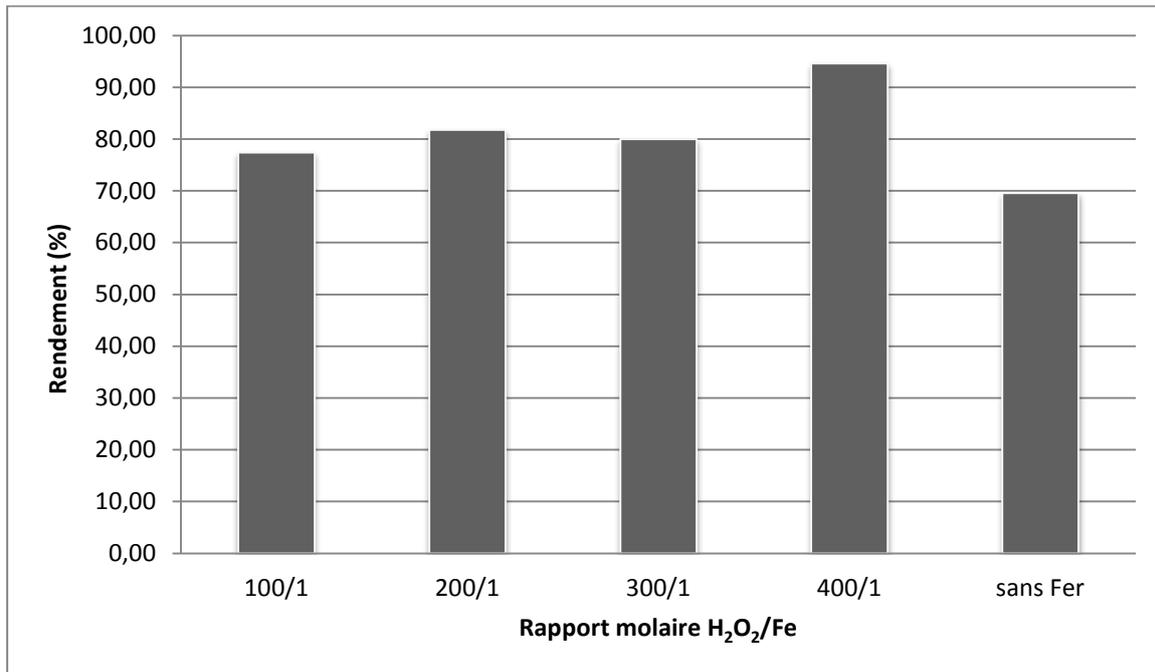


Figure IV.2 : Variation du rendement de décontamination du naphthalène en fonction du rapport molaire H₂O₂/Fe.

Les premiers résultats montrent que le traitement Fenton est possible à un pH acide (6,5) proche du neutre contrairement à ce qui est préconisé ($\text{pH} < 3$) dans la littérature (chapitre I). De plus, les rendements d'élimination dépassent les 68% ce qui signifie que plus de la moitié du naphthalène présent a été éliminé par oxydation chimique ce qui est assez satisfaisant.

Pour un temps de réaction de 72 heures, nous remarquons que le rendement de décontamination le plus élevé (95%) est observé pour un rapport molaire H₂O₂/fer de 400/1.

Enfin, notons que la décontamination a également lieu sans ajout de fer ce qui indique que, même faible, la quantité de fer initialement présente dans le sol ENP suffit, à elle seule, pour catalyser la réaction d'oxydation et atteindre un taux d'élimination de près de 70% pour le naphthalène contenu dans le sol.

IV.3.2. Influence du pH sur le rendement

Pour déterminer la variation du rendement de décontamination des HAP en fonction du temps, trois temps ont été considérés 24, 48 et 72 heures, et ce pour différents rapports molaires H₂O₂/fer. Ces essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- Masse du sol : $m_{\text{sol}} = 20 \text{ g}$,
- Quantité initiale de naphthalène dans le sol : $q_0 = 6 \text{ mg/g}$,

Décontamination par oxydation Fenton de sols pollués par les HAP

- Rapports molaires : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fer} = 100:1, 200:1, 300:1, 400:1$ et sans ajout de fer,
- pH = 3 et 6,5 ,
- Temps de réaction : $t = 24, 48$ et 72 heures,
- Température : $T = 25^\circ \text{C}$.

Les rendements de décontamination obtenus pour un pH proche du neutre et un pH acide sont présentés en fonction des différents rapports molaires $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fer}$ (Figure IV.3).

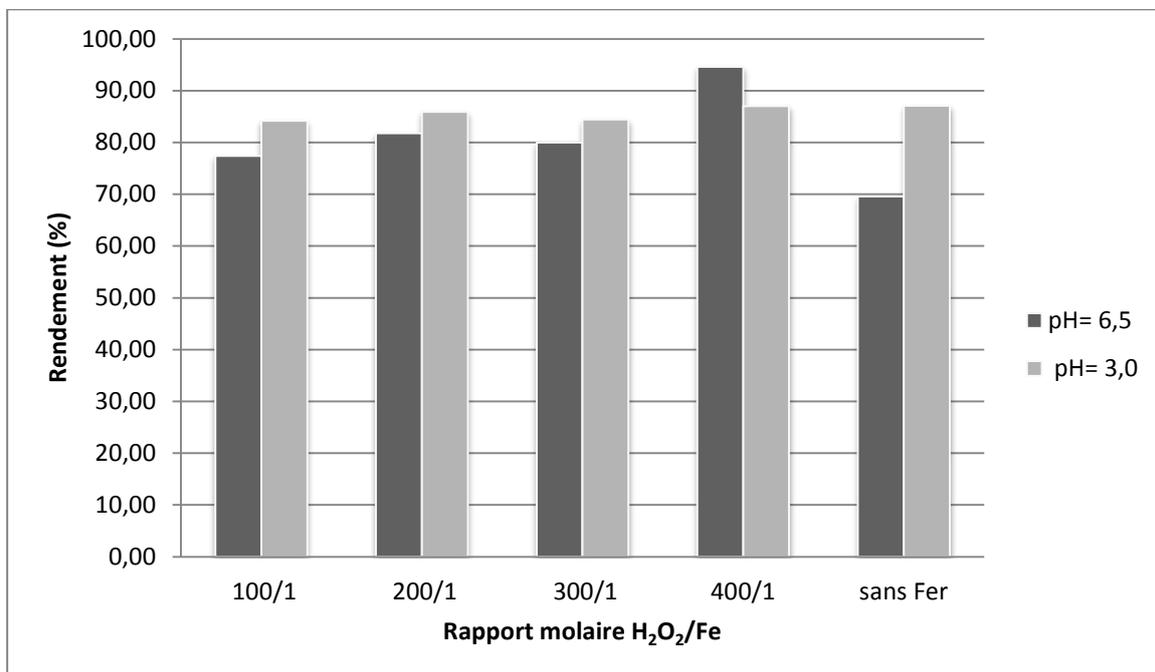


Figure IV.3 : Variation du rendement de décontamination du naphthalène en fonction du pH pour différents rapports molaires $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fer}$.

De la figure IV.3, nous remarquons que pour un pH acide ($=3$) les taux d'élimination du naphthalène sont plus importants, et ce pour quatre rapports molaires (100/1, 200/1, 300/1 et sans fer), par rapport à ceux observés pour un pH proche du neutre ($=6,5$). La plus grande augmentation, qui est de l'ordre de 19% a été enregistrée pour l'échantillon de sol sans ajout de fer. En ce qui concerne l'échantillon 400/1, une diminution en rendement de 8% a été constatée mais tout de même supérieur au plus petit rendement (69,5% pour le sol sans fer) mesuré à $\text{pH}=6,5$.

Pour un pH faible (=3) le maximum de décontamination est obtenu pour un rapport molaire de 200/1. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés par Lu et al. (2010) qui ont étudié la décontamination de sols pollués par du pétrole, dans des conditions proches de celles de cette étude.

Il est vrai que le fait de travailler à pH acide permet d'améliorer les rendements de décontamination du sol pollué par le naphthalène. Cependant, un pH acide faible présente l'inconvénient de détruire les microorganismes présents naturellement dans le sol, ce qui réduit à néant toute possibilité de biodégradation. Dans cette étude, l'augmentation du rendement de décontamination à pH faible (=3) n'est pas assez significative devant le fait de pouvoir conserver une activité microbienne dans le sol (à pH=6,5) et de combiner le procédé Fenton avec un traitement biologique pour une élimination totale des polluants.

IV.3.3. Influence du temps sur le rendement

Afin de suivre l'évolution du rendement en fonction du temps, nous avons procédé à un essai de traitement pour différentes masses de fer, ce qui correspond à plusieurs rapports molaire de H_2O_2/Fe . Les essais Fenton ont été réalisés sur un sol pollué avec du naphthalène dans les conditions opératoires suivantes :

- Masse du sol : $m_{sol} = 20$ g ;
- Quantité initiale de naphthalène dans le sol : $q_0 = 6$ mg/g,
- Rapports molaires : $H_2O_2/fer = 100:1, 200:1, 300:1, 400:1$ et sans ajout de fer,
- pH = 6,5,
- Temps de réaction : $t = 24, 48$ et 72 heures ;
- Température : $T = 25$ ° C.

Les rendements de décontamination du naphthalène en fonction du temps pour les différents rapports molaires considérés sont présentés sur la figure IV.4.

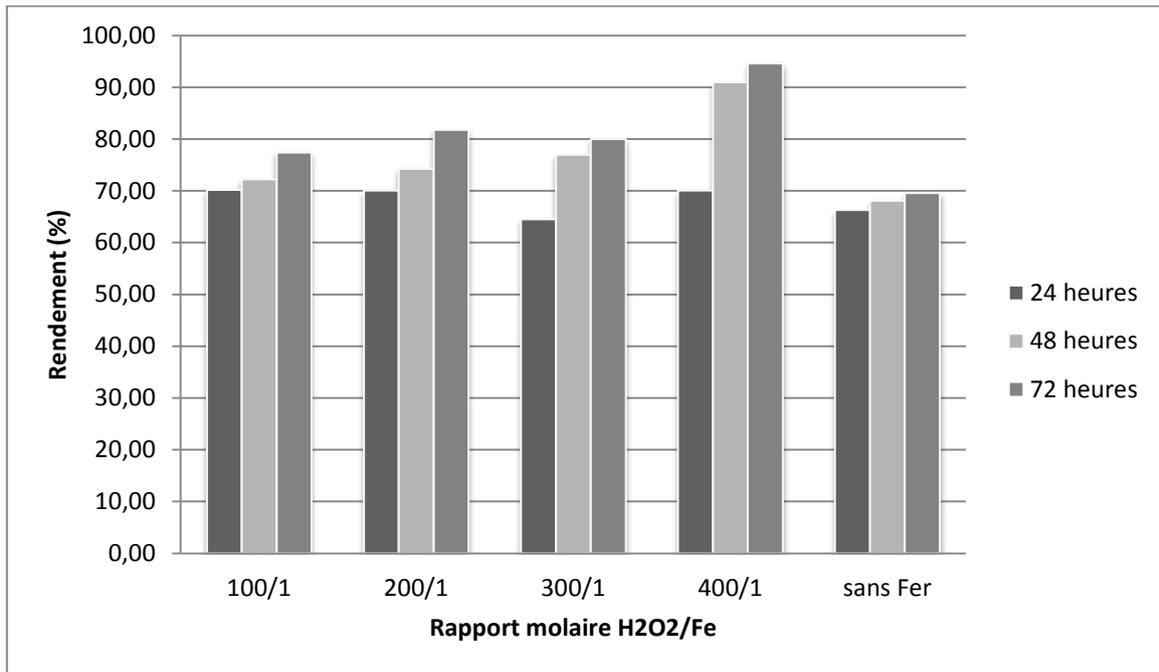


Figure IV.4 : Variation du rendement de décontamination du naphthalène en fonction du temps pour différents rapports molaires H₂O₂/fer.

Nous pouvons remarquer que la quantité de naphthalène éliminée augmente avec le temps pour les différents rapports molaires (100/1, 200/1, 300/1 et 400/1 et sans fer). En ce qui concerne l'échantillon de sol sans ajout de fer, l'augmentation est assez faible. En effet, plus de 95% de la quantité totale de naphthalène oxydé est éliminée au bout de 24 heures.

Nous constatons également qu'après 24 heures de réaction Fenton, les trois rapports 100/1, 200/1 et 400/1 présentent le même rendement de décontamination (70%). Pour les cinq rapports considérés, plus de 90% de la quantité totale de naphthalène éliminée sont atteints au bout de 48 heures. Ainsi, la réaction Fenton pourrait être arrêtée, après 48 heures, pour laisser place à la dégradation biologique.

IV.3.4. Influence de la présence de fluorène sur le rendement en naphthalène

Lors des essais précédents, nous avons appliqué le procédé Fenton pour la décontamination de sols pollués par un seul HAP. Dans cette partie, nous avons étudié l'efficacité du procédé Fenton pour une pollution croisée (deux HAP). A cet effet, nous avons pollué le sol avec un mélange constitué de naphthalène et de Fluorène. Les essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- Masse du sol : $m_{\text{sol}} = 20 \text{ g}$;

Décontamination par oxydation Fenton de sols pollués par les HAP

- Quantité initiale de fluorène dans le sol : $q_0 = 2\text{mg/g}$,
- Quantité initiale de naphthalène dans le sol : $q_0 = 6\text{mg/g}$,
- Rapports molaires : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fer} = 100:1, 200:1, 300:1, 400:1$ et sans ajout de fer,
- pH entre : $\text{pH} = 6,5$;
- Temps de réaction : $t = 72$ heures ;
- Température : $T = 25^\circ\text{C}$.

Comme précédemment, les polluants résiduels dans les échantillons de sols, après traitement, ont été extraits puis analysés par HPLC couplée la spectrophotométrie UV/visible. Des exemples de chromatogrammes obtenus pour le dosage du naphthalène (Figure IV.5) et du fluorène (Figures IV.6) sont présentés ci-dessous :

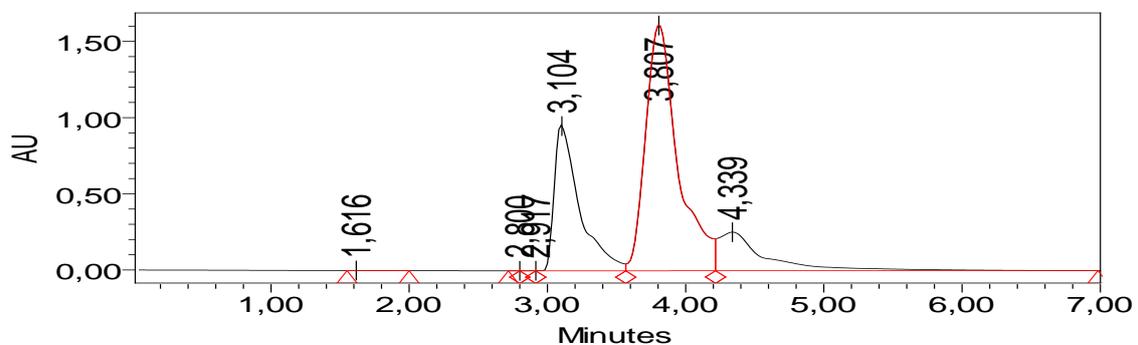


Figure IV.5 : Chromatogramme (pic du naphthalène) d'un échantillon de sol traité après pollution avec un mélange naphthalène-fluorène ($\text{pH}=6,5$ rapport $\text{H}_2\text{O}_2=100/1$) à $\lambda=219$ nm.

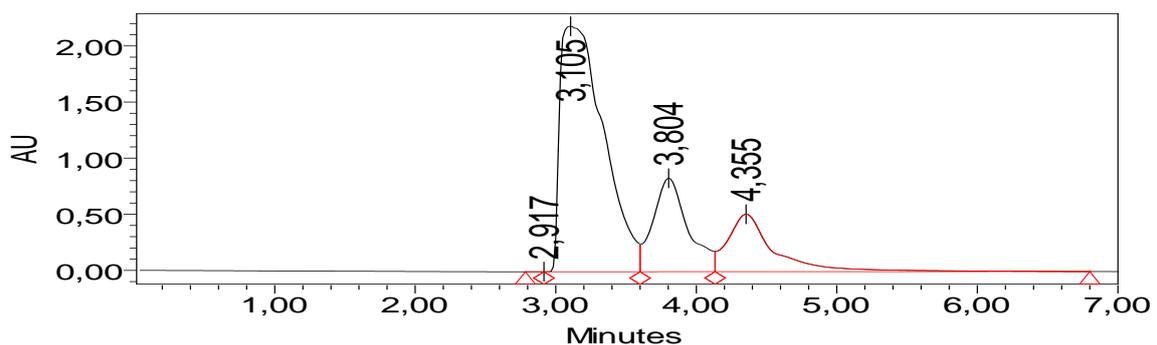


Figure IV.6 : Chromatogramme (pic du fluorène) d'un échantillon de sol traité après pollution avec un mélange naphthalène-fluorène ($\text{pH}=6,5$ rapport $\text{H}_2\text{O}_2=100/1$) $\lambda=212$ nm.

L'analyse par HPLC a permis de déterminer les concentrations résiduelles en naphthalène et fluorène dans le sol après oxydation Fenton. A l'aide de ces concentrations, les rendements d'élimination ont pu être calculés selon la relation (IV.1).

La figure IV.7 présente la variation du rendement d'élimination du fluorène pour les cinq rapports molaires H_2O_2/fer .

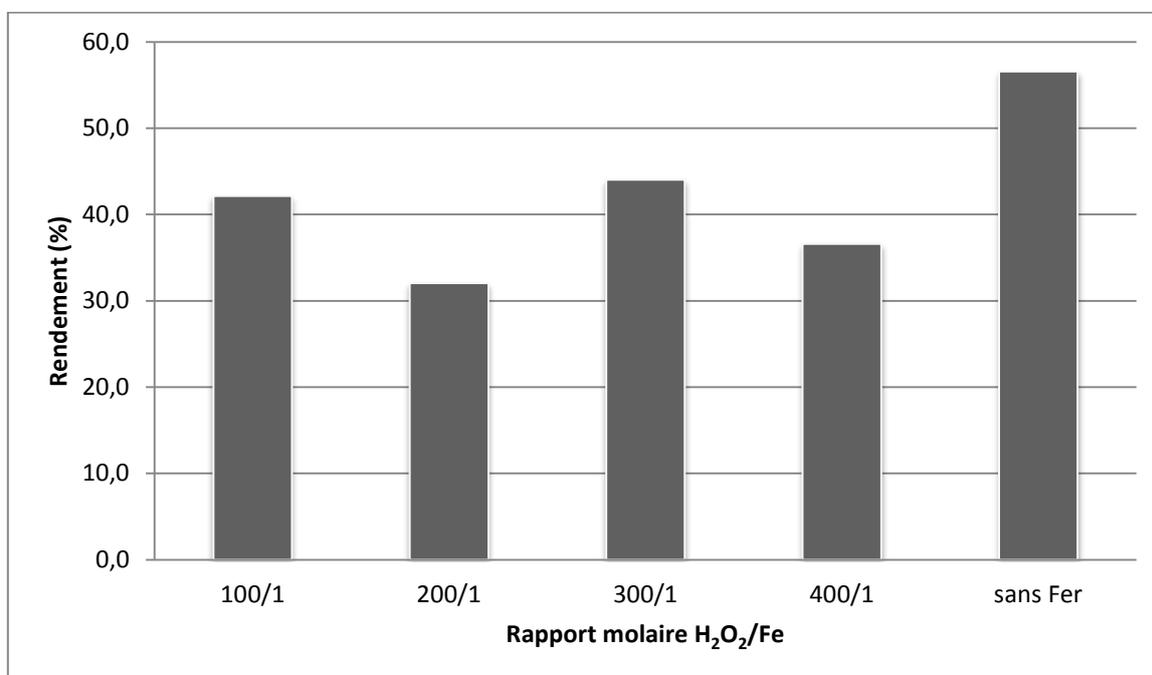


Figure IV.7 : Variation du rendement de décontamination du fluorène en fonction du rapport molaire.

La figure IV.7 montre que la décontamination de sols pollués par le fluorène (HAP à 3 cycles aromatiques) par oxydation Fenton est possible. Comme pour le naphthalène (HAP à 2 cycles aromatiques), l'efficacité du procédé Fenton pour le fluorène dépend du rapport H_2O_2/fer . Le meilleur rendement de décontamination du fluorène (56,6%) a été observé pour le sol sans ajout de fer. Ce résultat confirme la constatation déjà faite pour le naphthalène, à savoir que le fer présent dans le sol, même en faible quantité, suffirait pour catalyser la réaction Fenton.

La figure IV.8 présente une comparaison, en fonction des rapports molaires H_2O_2/fer , entre les rendements de décontamination du naphthalène lors d'une pollution individuelle (naphthalène seul) et une pollution croisée (naphthalène-fluorène).

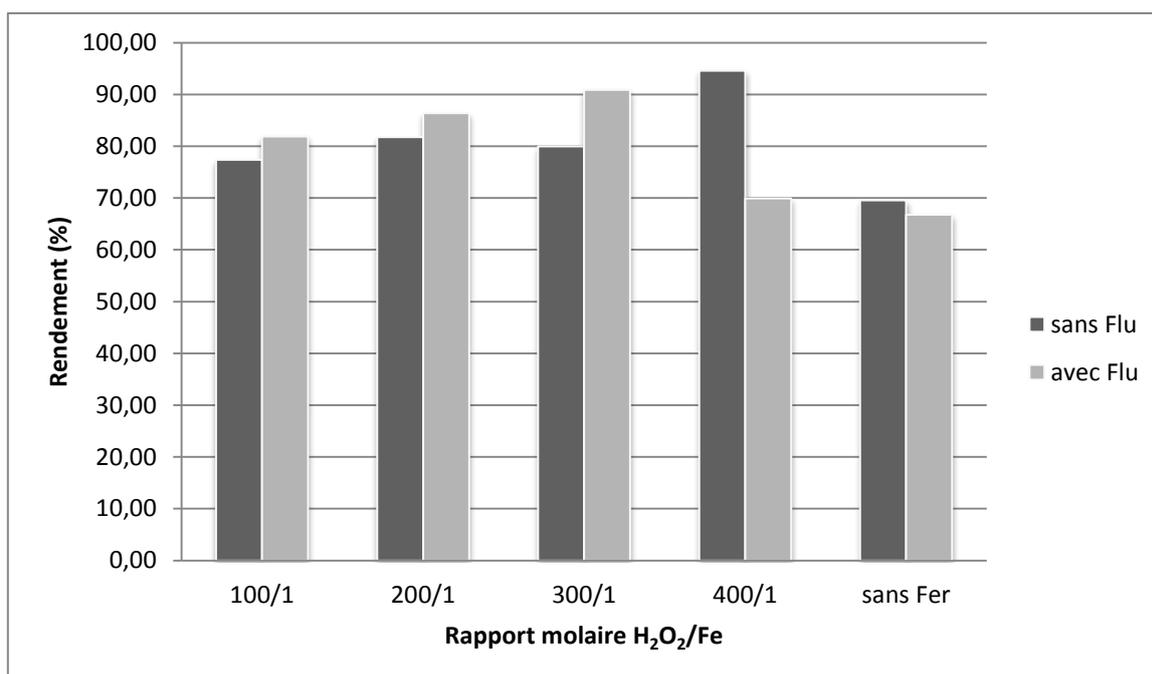


Figure IV.8 : Variation du rendement en fonction de la présence de fluorène.

De la figure IV.8, il est possible de constater que la présence du fluorène dans le sol a une influence sur l'élimination du naphthalène par oxydation Fenton. Lors de cette pollution croisée, le rendement d'élimination du naphthalène augmente pour les rapports molaires de 100/1, 200/1 et 300/1 et baisse pour le sol sans ajout de fer et le rapport 400/1. Dans ces conditions, le maximum de dégradation (91%) est observé pour un rapport molaire de 300/1.

Nous remarquons également que les rendements de décontamination du naphthalène sont tous supérieurs à 65% et dépassent largement les rendements de décontamination du fluorène et ce pour tous les rapports molaires. Cela signifie que l'oxydation Fenton est sélective : la dégradation des HAP à faible poids moléculaires (ou nombre de cycles) est favorisée par rapport à ceux de plus grands poids moléculaires.

En conclusion, La dégradation par Fenton-like est possible, à pH proche du neutre (=6) pour un sol contaminé par les HAP en pollution individuelle ou croisée. Elle s'avère même, au bout de 48 heures, très efficace sans ajout de fer. Après 48 heures, la réaction pourrait être arrêtée pour laisser place au traitement biologique.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques sont générés pendant la combustion incomplète de matières organiques diverses. Ces HAP se déposent à la surface des sols où ils peuvent être stockés par adsorption ou migrer vers les autres compartiments de l'écosystème (air et eau), représentant ainsi une réelle menace pour la santé humaine et l'environnement. Le recensement d'un grand nombre de sites pollués par les HAP a rendu nécessaire la mise en place de techniques de traitement des sols et de réhabilitation de ces sites.

A cet effet, nous avons donc choisi d'entreprendre une étude expérimentale sur la décontamination des sols par oxydation avancée, et nous avons opté pour deux polluants modèles de la famille des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : le naphthalène (2cycles) et le fluorène (3cycles).

Les essais ont été réalisés sur un sol prélevé au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique. La caractérisation physico-chimique du sol a montré que ce dernier, à caractère hétérogène et relativement basique, renferme une fraction organique supérieure à 1%, ce qui laisse penser que l'adsorption de composés organiques hydrophobes sur sa matrice organique pourrait être importante. Le sol, artificiellement pollué avec les deux HAP, a été traité au niveau laboratoire par oxydation avancée (Fenton-like) sous différentes conditions opératoires. Les résultats de cette étude indiquent qu'une telle méthode s'avère efficace pour la dégradation de HAP légers tels que le naphthalène et le fluorène et ce, avec des rendements de décontamination qui peuvent dépasser les 65%. Ce rendement peut dépendre de divers paramètres comme la nature de la pollution (individuelle ou croisée), le pH du milieu (acide ou proche du neutre) et du rapport molaire H_2O_2/Fe . Ces essais montrent également que le fer naturellement présent dans le sol, et ce même en faibles quantités, suffirait pour catalyser la réaction Fenton et permettre la dégradation de polluants organiques persistants tels que les HAP.

De cette étude, nous pouvons donc conclure que la décontamination des sols par Fenton-like est possible avec des temps de réaction assez courts (48heures) et ce même pour des taux de pollution assez élevés (6mg/g de sol). Les réactions d'oxydation par Fenton-like peuvent être conduites à un pH acide proche du neutre ce qui permet de conserver les microorganismes présents naturellement dans le sol, et de pouvoir combiner ce procédé d'oxydation chimique avec un traitement biologique pour réduire les sous-produits biodégradables du Fenton-like.

En effet, vu les risques auxquels est exposé le sol, il serait intéressant de développer d'avantage le protocole Fenton-like en essayant de mieux maîtriser le phénomène et les nombreux paramètres qui l'influencent. Il serait également intéressant d'étendre son application à des HAP

Conclusion Générale

plus lourds avec plus de trois cycles aromatiques ou encore à des pollutions plus complexes issues de l'industrie pétrolière comme le gasoil.

Références bibliographiques

AFNOR Qualité des sols. Méthodes d'analyse. Recueil de normes françaises 3ème édition, 1996, 534p.

ATSDR – Toxicological Profiles for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: US department of Health and Human Services, Public Health Services, 1995.

ATSDR, Toxicological profiles for naphthalene, 1-methylnaphthalene, and 2- methylnaphthalene. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services, 2005.

Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R., Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p.462-500 and p.591-616.

Barbeni M., Minero C., Pelizzetti E., Serpone N., Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 16, 1987, p.2225-2237.

Beltran, J.F., Gonzalez, M., Rivas, J.F., Alvarez, P., Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. *Water, Air, Soil Pollut.* 105, 1998, p.685–700.

Benitez F.J., Acero J.L, Real F.J., Rubio F.J., Leal A.I., The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Wat. Res.* 35 (5) (2001), pp. 1338-1343.

Berg Schuur J.H., Mattiasson B., Separation of coal-tar constituents from soil particles in a two liquid-phase slurry system. *Environ. Technol.* 24, 2003, p.755–765.

Bergendahl J. A., Thies T. P., Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron, *Wat. Res.* 38 (2004) 327-334.

Bisson M., Houeix N. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS, 2011.

Bogan W.W., Trbovic V., Paterek J.R., Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils. *Chemosphere* 50, 2003, p.15–21.

Bonnard N., Jargot D., Lafon D., Miraval S. et Schneider O. Fiche toxicologique. INRS. Référence FT 204, 2007.

Bossmann S. H., Oliveros E., Goeb S., Siegwart S., Dahlen E.P., Pavayan L., Straub M., Woerner M. and A.M. Braun, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *J. Phys. Chem. A*, 102, 1998, 5542-5550.

Bouayad N. et Flici N., Pollution des sols par les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), Projet de Fin d'Etudes. Génie Chimique. Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 2013, p.111.

Brignon J.M. et Soleille S. Données technico-économiques sur les substances chimiques. INERIS, 2006.

Brown, K., Innovative methods for bioslurry treatment. Site Remediation Technology Report. National Risk Management Research Laboratory. Office of Research and Development. US Environment Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268, 1997.

Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals in aqueous-solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 1988, p.513-886.

CITI, Biodegradation and Bioaccumulation data of existing chemicals based on the CSCL. Chemicals Inspection and Testing Institute, Japan, 1992.

Corden, C., Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive. Risk & Policy Analysts Limited, Prepared for European Commission, Directorate-General Environment, 2000.

Croze V., Simmonot M.O., Procédés de traitement physiques et chimiques des sols pollués. Technique de l'ingénieur, Référence J3981, 2008.

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

De Laat J., Giang Le T., Kinetics and Modeling of the Fe(III)/H₂O₂ System in the Presence of Sulfate in Acidic Aqueous Solutions. Environ. Sci. Technol. 39, 2005, p.1811-1818.

De Souza e Silva Paula Tereza, Valdinete Lins da Silvaca, Benício de Barros Neto, Marie-Odile Simmonot, Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent, J.HazMat161 (2009) 967-973.

Deng Y. and Englehardt J.D., Treatment of landfill leachate by Fenton process. Water Res., 40, 2006, p.3683-3694.

Diagne M., Oturan M.A., Oturan N., Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent. Chemosphere 66 (2007) p.841-848.

Donohue J.M., Health Effects Support Document for Naphthalene, EPA, 2003.

Dubé P.A., Bulletin d'information toxicologique. Institut national de santé publique du Québec, Toxicologie clinique et Centre antipoison du Québec. Vol 28, N°3, 2012.

Duchaufour P. Introduction à la science du sol : Sol, végétation, environnement, L'abrégé de pédologie, Paris, 2001.

Edelahi, M. C., Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancées faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat, Université de Marne La Vallée, 2004.

Feng W. et Nansheng D., « Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview ». Chemosphere 41, 2000, p.1137-1147.

Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in presence of iron; Chem. Soc, 65, 1894, p.899- 910.

Flotron, V; Delteil, C; Padellec, Y. and Camel, V., Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. Chemosphere. 59(10), 2005, p.1427-1437.

Foil F., Aaron J.J., Oturan N., Chaouch A., et Oturan M.A., « Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux ». Rev.Sci. Eau., 16, 2003, p.123-142.

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

2012;419:240–9.

Goi A., Kulik N., Palmroth M.R.T., Trapido M., Ozonation and the Fenton treatment for remediation of soil - diesel fuel contaminated soil. In: Proceedings of IOA International Conference in Advances in Science and Engineering for Industrial Applications of Ozone and Related Oxidants, Barcelona, Spain, 2004, pp. I.2.10-1-6.

Golich R. and Bahnemann D., 'Solar Water Treatment: Principles and Reactors, Intercalibration of Radical Sources and Water Quality Parameters', Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology EAWAG, Switzerland, 1997, p.137 – 148.

Gosselin C., Extraction de produits aromatiques des goudrons de houille. Techniques de l'ingénieur, Référence J5925, 2000.

Gosselin R.E., Smith R.P. and H. C. Hodge, 5th Clinical Toxicology of commercial products. London, 1984.

Haber F., Weiss J.J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts; Proceeding of the Royal Society London, 147, 1934, 332-351.

Hansch C., Leo A. and Hoekman D., Exploring QSAR, Hydrophobic, Electronic and Steric Constants. DC: American Chemical Society. Washington, 1995.

Hempfling R., Doetsch P., Stubenrauch S., Mahr A., Bauer D., Koschmieder H.J. and Grunhoff D., USM-System, Berlin, 1997.

Howard P.H., Boethling R.S., Jarvis W.F., Meylan W.M. and E.M. Michalenko E.M, Handbook of environmental degradation rates. Chelsea, Michigan, Lewis Publisher, Printup HT Ed, 1991, p.725.

INERIS – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques Version N°4.0, 2010.

INERIS – Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques Version N°2,2005.

ISO 11265. Méthode chimiques et caractéristiques du sol. Détermination de la conductivité électrique spécifique, 1994, p4.

Iwata K., Inui N. and T. Takeuchi - Induction of active melanocytes in mouse skin by carcinogens : a new method for detection of skin carcinogens. Carcinogenesis, 2, 7, 1981, p.589-593.

Javier Rivas F., Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments, Journal of Hazardous Materials, B138, 2006, p. 234–251.

Jeannot R., Lemiére B., Chiron S., Augustin F., Darmendrail D. Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Documents du BRGM 298, Editions BRGM, 2001.

Jönsson M.E., Jenny M.J., Woodin B.R., Hahn M.E., and Stegeman J.J., Role of AHR2 in the Expression of Novel Cytochrome P450 1 Family Genes, Cell Cycle Genes, and Morphological Defects in Developing Zebrafish Exposed to 3,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl or 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, 2007.

Kang Y.W. et Hwang K.Y., Effects of Reaction conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. Water Research. 34(10), (2000), pp. 2786-2790.

- Kang Y.W., Cho M.J., Hwang K.Y., Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test, *Wat. Res.* 33 (1999) 1247-1251.
- Kavitha, V., Palanivelu, K., Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39 (2005), 3062-3072.
- Kawahara F.K., Davila B., Al-Abed S.R., Vesper S.J., Ireland J.C., et Rock S. « Polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) release from soil during treatment with Fenton's reagent ». *Chemosphere*, 31 (9), (1995) p.4131-4142.
- Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V., Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). *Env. Sci. Techn.* 34,2000, p.2162-2168.
- Kulik N., Goi A., Trapido M., Tuhkanen T., Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management* 78, 2005, p.382-391.
- Kuo W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.*, 26:7 (1992) 881-886.
- Kwon B.G., Lee D.S., Kang N. et Yoon J.Y., « Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent ». *Wat. Res.*, 33, 1999, p.210-218.
- Kyin, B., Maung, A.T., Begum, B., Haque, Mu., Hemalika, S., Sudrajat,H., Remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons polluted soil using Fenton's reagent. *J. Appl. Sci. Environ. Sanit.* V(N), 2009, p.63–68.
- Lee, B.D., Hosomi, M., A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene. *Chemosphere* 43, 2001a, p.1127–1132.
- Lee, B.D., Hosomi, M., Fenton oxidation of ethanol-washed distillation concentrated benzo[a]pyrene: reaction product identification and biodegradability. *Water Res.* 35 (9), 2001b, p.2314–2319.
- Lee, B.D., Hosomi, M., Ethanol washing with distillation to remediate benzo(a)pyrene-contaminated field soil. *J. Chem. Eng. Jpn.* 34, 2000, p.1061–1064.
- Lee, B.D., Nakai, S., Hosomi, M., Application of Fenton oxidation of remediate polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soil. *J. Chem. Eng. Jpn.* 35, 2002, p.582–586.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 1993, p.671–698.
- Lin S.H. & Lo C.C., Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.*, 31, 1997, p.2050-2056.
- Lindsey, M., Xu, G., Lu, J., Tarr, M.A., 2003. Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins. *Sci. Total Environ.* 307, 2003, p.215–229.
- Lu M., Zhang Z., Qiao W., Guanb Y., Xiao M., and Peng C., “Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, pp. 604-611, Mar.2010.

- Lundstedt S., Persson Y., Oberg L., Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil, *Chemosphere* 65, 2006, p.1288–1294.
- Martens, D.A., Frankenberger, W.T., Enhanced degradation of polyaromatic hydrocarbons in soil treated with an advanced oxidative process-Fenton's reagent. *J. Soil Contam.* 4, 1995, p.175–190
- Mathieu C. *Analyses physico-chimique des sols.* Lavoisier, Paris, 2003.
- Miller, C.M., Valentine, R.L., Roehl, M.E., Alvarez, P.J.J., Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent. *Water Res.* 30, 1996, p.2579–2586.
- Murphy A.P., Boegli W.J., Kevin Price M. and Moody C.D., A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 23(2), 1989, p.166 – 169.
- Nam K., Rodriguez W., Kukor J.J., Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere* 45, 2001, p.11–20.
- Nesheiwat, F.K, Swanson A.G., *Cleaning contaminated sites Using Fenton's Reagent*, Chemical Engineering Progress, 2000, p.61-66.
- NF P 94-057. Analyse granulométrique. Méthode par tamisage à sec après lavage, AFNOR 1996.
- NF T 51-063. Méthode de détermination de la masse volumique des produits à l'état solide à l'exclusion des produits alvéolaires, AFNOR, 1971.
- Northcott GL, Jones KC. Spiking hydrophobic organic compound into soil and sediment: a review and critique of adopted procedures. *Environ Toxicol Chem*;19, 2000, p.2418–30.
- OCCD octachlorodibenzo-p-dioxin in surface soils. *Chemosphere* 23 (7), 1991, p.949–955.
- OMS IPCS – Environmental Health Criteria 202 – Selected non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. World Health Organisation, International Program on chemical Safety, 1998.
- Park K.S., Sims R.C., Dupont R.R., Fate of PAH Compounds in Two Soils Types: Influence of Volatilization, Abiotic Losses & Biological Activity. *Environ. Sci. Technol.*, vol.9, 1990, p.187-195.
- Pellizzari E.D., Hartwell T.D., Harris B.S.H., Waddell R.D., Whitaker D.A. and M.D. Erickson, Purgeable organic compounds in mother's milk. *Bull Environ Contam Toxicol*, 28, 1982, p.322-328.
- Peng S., Zhou Q., Caia Z., and Zhanga Z., “Phytoremediation of petroleum contaminated soil by *Mirabilis Jalapa* L. in a greenhouse plot experiment”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, 2009, pp. 1490-1496.
- Pignatello J. J., Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26, 1992, p.944-951.
- Pignatello, J. J., Sun, Y., Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Research*, 8 (1995), 1837-1844.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., Mackay, A., Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 36, 2006, p.1–84.

- Pongcharoen K., Kaiyavongand T., Satapanajaru, Remediation of Petroleum Hydrocarbon contaminated Soil Slurry by Fenton Oxidation C. World Academy of Science, Engineering and Technology Vol: 69, 2012.
- Prager J.C., Environmental contaminant Reference Databook, Van Nostrand Reinhold, vol.1, 1995, pp. 701-703.
- Przybylski, R., Canola Oil: Physical and Chemical Properties, 2001.
- Rivas R. and yeast. J., An effective, rapid and simple method for total RNA extraction from bacteria Microbiol Methods 47(1), 2001, p.59-63
- Rodriguez-Sanchez, J.M., Crespo-Facorro, B., Gonzalez-Blanch, C., Perez-Iglesias, R., Alvarez-Jimenez, M., Martinez, O., Vazquez-Barquero, J.L. (2008). Cognitive functioning and negative symptoms in first episode schizophrenia: Different patterns of correlates. Neurotoxicity Research, 14(2-3), 227-235.
- Rosen, M.J., Surfactants and Interfacial Phenomena, second ed. John wiley, New York, 1989, p. 328.
- Ryan J.A., Bell R.M., Davidson J.M. and O'Connor G.A., Plant uptake of non-ionic chemicals from soils. Chemosphere, 17, 12, 1988, pp.2299-2323.
- Sedlak D.L. and Andren A.W., Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls with hydroxyl radicals. Environ. Sci. Technol. 25(8),1991, p.1419-1427 a.
- Sedlak D.L. and Andren A.W., Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. Environ. Sci. Technol. 25(4), 1991, p.777-782 b.
- Sedlak, D.L., Andren, A.W., The effect of sorption on the oxidation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by hydroxyl radical. Water Res. 28, 1994, p.1207-1215.
- Sevimli M.F., Kinacl C., Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process. Water Science Technology., 45 (12), 2002, p.279-286.
- Shear M.J. and J. Luter, Studies in carcinogenesis: XVI. Production of subcutaneous tumors in mice by miscellaneous polycyclic compounds. J Natl Cancer Inst, 2, 1941, p.241-258.
- Srivastava V.J., Kelley R.L., Paterek J.R., Hayes T.D., Nelson G.L., Golchin J., A field-scale demonstration of a novel bioremediation process for MGP sites. J. Appl. Biochem. Biotechnol. 45 (46), 1994, p.741-756.
- Stanley J.S., Broad scan analysis of the FY82 national human adipose tissue survey specimens, Vol I. Executive summary. Environmental Protection Agency, Office of Toxic substances. Washington DC, 1986.
- Stumm W., Morgan J.J., Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J.Wiley & sons, 1981.
- Stumm, W., Morgan, J.J., Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, third ed. John Wiley and Sons, New York, 1996.
- Szejtli, J., Cyclodextrins in food, cosmetics and toiletries. Starch 34 (11), 1982, p.379-385.
- Tachibana, M., Kiba, N., Correlation between inclusion formation constant and distribution coefficient in a liquid-liquid extraction system consisting of hydrocarbon solvents and aqueous dimethyl sulfoxide solutions of bicyclodextrin. Analyst 122, 1997, p.903-909.

- Tang W.Z., Huang C.P., An oxidation kinetic model of unsaturated chlorinated aliphatic compounds by Fenton's reagent, *J. Environ. Sci. Health A* 31 (1996) 2755–2775.(a)
- Tang W.Z., Huang C.P., Stoichiometry of Fenton's reagent in the oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants, *Environ. Technol.* 18, 1997, p.13–23.
- Tang, W.Z, Huang C.P., 2, 4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent, *Environ. Technol.* 17(1996) 1371-1378.(b)
- Tarr M.A., Chemical degradation methods for wastes and pollutants. In *Environmental Science and Pollution control series*, 26, 2003, p.165-200.
- Truong G. L., De Laat J., Legube B., Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂, *Wat. Res.* 38, 2004, p.2384-2394.
- Tyre B.W., Watts R.J., Miller G.C., Treatment of four biorefractory contaminants in soil using catalysed hydrogen peroxide. *J. Environ. Qual.* 20 (4), 1991, p.832–838.
- Ullmann – Fluorene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH. B. Elevers, S. Hawkins, M. Ravenscroft and G.Schulz, vol A13, 1989, pp. 268-269.
- US EPA, Mouse oral subchronic toxicity study. US Environmental Protection Agency, (1989), available on : <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.
- Valderrama C., Alessandri R., Aunola T., Cortina J.L., Gamisans X., Tuhkanen T., Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 166, 2009, p.594–602.
- Van Hoof P.L., Kukkonen J.V.K. and Landrum P.F., Impact of sediment manipulation on the bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons from field-contaminated and laboratory-dosed sediments by an oligochaete. *Environ Toxicol Chem*, 20,8, 2001, p.1752-1761.
- Venny, S. Gan, H.K. Ng, Inorganic chelated modified-Fenton treatment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils, *Chem. Eng. J.* 180 (2012) 1–8.
- Verschueren K., *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
- Walling C. J., Intermediates in the reaction of Fenton type reagents, *Acc. Chem. Res.* 31, 1998, p.155-157.
- Walling C., Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, 8, 1975, pp. 125-131.
- Walling, C., Goosen, A., Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effect of organic substrates. *J. Am. Chem. Soc.* 95 (9), 1973, p.2987–2991.
- Watts R.J., M.D. Udell, R.M. Monsen, Use of iron minerals in optimizing the peroxide treatment of contaminated soils, *Water Environ. Res.* 65 (1993) 839–844.
- Watts R.J., P.C. Stanton, J. Howsawkung, A.L. Teel, Mineralisation of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide, *Water Res.* 36 (2002) 4283–4292.
- Watts, R.J., Bottenberg, B.C., Hess, T.F., Jensen, M.D. and A.L. Teel., Role of reductants in the

enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1999, p.3432–3437.

Watts, R.J., Bottenberg, B.C., Hess, T.F., Jensen, M.D., Teel, A.L., Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reactions. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1999a, p.3432–3437.

Watts, R.J., Spencer, C.J., Stanton, P.C., Onsite treatment on contaminated soils using catalysed peroxide. Final Report for Research Project T9234-06: Peroxide Treatment of Contaminated Soils. Department of Transportation Washington State in Cooperation with US Department of Transportation, 1994.

Watts, R.J., Stanton, D.C., Howsawkung, J., Teel, A.Z., Mineralisation of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalysed hydrogen peroxide. *Water Res.* 36, 2002, p.4283–4292.

Watts, R.J., Teel, A.L., Chemistry of modified Fenton's reagent (catalysed H₂O₂ propagations-CHP) for in situ soil and groundwater remediation. *J. Environ. Eng.*, 2005.

X. Xue, K. Hanna, C. Despas, F. Wu, N. Deng, Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 311 (2009) 29–35.

Yang Deng and James D. Englehardt., *Electrochemical Oxidation for Landfill Leachate Treatment*, Department of civil, Architectural and environmental engineering, McArthur Building, University of Miami, USA, 2006.

Yap C.L., Gan S., Ng H.K., Application of vegetable oils in the treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 177 (1–3), 2010, p.28–41.

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

Yin Y. et Allen H.E., In situ chemical treatment. *Rapport Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Technology Evaluation report TE-99-01*, (1999) 74 p.

Zhao B., Mele G., Pio I., Li J., Palmisano L., Vasapollo G., Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe–TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 176, 2010, p.569-574.

Zheng, Y., Hoong, P.K.A., Wavrek, D.A., Integrated chemical–biological treatment of benzo(a)pyrene. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2000, p.854–862.