

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**

**Mémoire De MASTER**

Spécialité : Génie Chimique

**Thème**

**Pollution des sols par les HAP**

**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 لدراسة تلوث الأتربة بالهيدروكربونات العطرية المقطرة الحلقات التي هي معروفة بأثارها المرضية والمسببة للفطريات الجينية السامة بالنسبة للإنسان والبيئة أيضا.

قدمت مراجعة أدبية تتل كل الجوانب النظرية المتعلقة بالتربة والهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات.

نظرا لزيادة المخاطر على الصحة العامة وعلى البيئة، بعض المنتجات العنيدة كل الهيدروكربونات العطرية المتعددة التقنيات وضعت عدة طرق لمعالجة التربة كما في ذلك كميات الأوكسدة المتقدمة (المعالجة بالأوزون ، الكهروكيميائية ، فنتون.....الخ) كميات الأوكسدة المتقدمة المعروضة في هذه الدراسة ، هي تقنيات ناشئة ومكاملة قادرة تماما على معدنة التلوث.

**الكلمات المفتاحية :** تربة ، تلوث ، الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات ، الأوكسدة المتقدمة .

## Résumé

Ce travail a pour objet l'étude de la pollution des sols par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui sont connus pour leurs effets cancérigènes, mutagènes et toxiques pour l'homme ainsi que pour l'environnement. Une revue bibliographique englobant tous les aspects théoriques relatifs au sol ainsi qu'aux HAP a été présentée. Etant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement par certains produits récalcitrants comme les HAP, plusieurs procédés de traitement des sols ont été développés et notamment, les procédés d'oxydation avancée (Ozonation, Electrochimique, Fenton,...etc.). Les procédés d'oxydation avancée présentés, lors de cette étude, sont des techniques émergentes et complémentaires capable de minéraliser complètement la pollution.

**Mots clés :** sol, pollution, HAP, Procédés d'Oxydation Avancée.

## Abstract

The objective of this work is to study the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) contaminated soils. PAH are known for their cancerogenic, mutagenic and toxic effects on human health and environment. So, an overview of the theoretical background on soil and PAH was presented. Since PAH are recalcitrant compounds that increases the environmental risk, several soil remediation processes were developed and in particular, the advanced oxidation processes (such as Ozonation, Electrochemical, Fenton,...etc.). The advanced oxidation processes presented, in this study, are emergent and complementary techniques able to completely mineralize pollution.

**Key words :** soil, pollution, PAH, Advanced Oxidation Process.

## 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
$C_{\text{air}}$	Concentration dans l'air	mg/L
$C_{\text{eau}}$	Concentration dans l'eau	mg/L
$C_{\text{octanol}}$	Concentration dans l'octanol	mg/L
COT	Carbone organique total	%
E	Pouvoir oxydant	V
$f_{\text{oc}}$	Teneur en carbone organique	%
$K^{\circ\text{OH}}$	Coefficient de partage du radical °OH	L/mole.d
$k_2$	Constante de vitesse du pseudo-second ordre	g/mg.s
$K_D$	Coefficient de partage ; coefficient d'adsorption	L/g
$K_H$	Constante d'Henry	-
$K_{\text{oc}}$	Coefficient de partage du carbone organique	-
$K_{\text{ow}}$	Coefficient de partage octanol/eau	-
M	Masse molaire	g/mole
MO	Teneur en matière organique	%
$S_{\text{org}}$	Substrat organique	-
S	Solubilité dans l'eau	mg/L
$S_0$	Concentration initiale en substrat	mg/L
t	Temps de réaction	s
$t_{1/2\text{vie}}$	Temps de demi vie	jour, année
$T_{\text{vap}}$	Tension de vapeur	Pa
V	Vitesse initiale du second ordre	mole/L.min
$\varepsilon$	porosité	%
$\lambda$	Longueur d'onde	nm

## Liste des abréviations

<b>Symbole</b>	<b>Désignation</b>
a	Année
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie
BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CEC	Capacité d'Echange Cationique
COV	Composés Organiques Volatils
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
IARC	Centre International de Recherche contre le Cancer
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques
INRA	Institut National de la Recherche Agronomique
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
j	Jour
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economiques
PCB	Poly Chloro Biphényles
POA	Procédés d'oxydation avancée
US EPA	Agence Américaine de Protection Environnementale
UV	Ultra-violet

# Table des matières

<b>Introduction Générale</b>	1
<b>Chapitre I : Généralités sur le sol</b>	
I.1. Définition du sol	2
I.2. Composition du sol	2
I.2.1.Phase solide	2
I.2.1.1. Fraction minérale	2
a. Argiles	3
b. Sables et limons	3
c. Gravier et cailloux	3
I.2.1.2. Fraction organique	4
I.2.2.Phase liquide	5
I.2.3.Phase gazeuse	5
I.3. Propriétés physiques du sol	6
I.2.1.Couleur	6
I.2.2.Texture	6
I.2.3.Structure	8
I.2.4.Porosité	8
I.2.5.Masse volumique apparente	9
I.2.6.Perméabilité	9
I.2.7.Conductivité hydraulique	9
I.2.8.Teneur en eau	9
I.2.9.Hétérogénéité	10
I.4. Propriétés chimiques du sol	10
I.4.1.Capacité d'échange	10
I.4.2.pH	10
I.4.3.Conditions d'oxydo-réductions	11
I.4.4.Pouvoir tampon	12
I.4.5.Organismes vivants	12
<b>Chapitre II : Pollution du sol</b>	
II.1.La pollution	14
II.2.Pollution du sol	14
II.3.Sources de pollution du sol	14
I.3.1.Pollution d'origine industrielle	14
I.3.2.Pollution d'origine agricole	15
I.3.3.Pollution d'origine accidentelle	15
I.3.4.Pollution par négligence	16
II.4.Différentes familles de polluants pour le sol	16
II.4.1.Métaux lourds	16
II.4.2.Hydrocarbures	17
II.4.3.Hydrocarbures aromatiques volatils et les hydrocarbures halogènes volatils (COV)	17

II.4.4. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	18
II.4.5. Polychlorobiphényles et polychloroterphényles (PCB)	18
II.4.6. Pesticides	19
II.4.7. Autres polluants	19
II.5. Transfert des polluants dans le sol	19
II.5.1. Paramètres influençant l'évolution de la pollution	21
II.5.1.1. Nature du sol	21
II.5.1.2. Nature du sous-sol	22
II.5.1.3. Nature du milieu hydraulique	22
II.5.1.4. Dynamique des polluants en phase vapeur dans le gaz du sol	23
II.5.2. Phénomènes physico-chimiques généraux	24

### **Chapitre III : Généralités sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques**

III.1 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	25
III.2 Origine des HAP	26
III.3. Propriétés physico-chimiques	27
III.3.1. Structure	27
III.3.2. Solubilité	28
III.3.3. Tension de vapeur	28
III.3.4. Constante d'Henry	28
III.3.5. Coefficient de partage	28
III.3.6. Coefficient de partage du carbone organique	29
III.3.7. Toxicité	29
III.3.8. Rétenion des HAP dans le sol et liaisons mises en jeu	32
III.3.9. Devenir des HAP dans le sol	34

### **Chapitre IV : Procédés d'oxydation avancée pour la décontamination des sols pollués par les HAP**

IV.1. Techniques de dépollution des sols	36
IV.2. Procédés d'oxydation avancée	36
IV.2.1. Intérêt	37
IV.2.2. Définition	39
IV.2.3. Radicaux hydroxyles	40
IV.2.3.1. Réactivité des radicaux hydroxyles	40
a. Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation)	40
b. Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation)	41
c. Transfert d'électrons (oxydo-réduction)	41
IV.2.3.2. Cinétique de réaction avec les composés organiques	42
IV.2.3.3. Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA	43
IV.2.4. Procédés d'ozonation	43
IV.2.4.1. Ozonation simple (O <sub>3</sub> )	45
IV.2.4.2. Peroxonation (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	45
IV.2.5. Procédé Fenton	46
IV.2.6. Procédés photocimiques	47
IV.2.6.1. Procédés photochimiques en phase homogène	47

IV.2.6.1.1.	Photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	48
IV.2.6.1.2.	Photolyse de O <sub>3</sub>	49
IV.2.6.1.3.	Photo-peroxonation O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	50
IV.2.6.1.4.	Photo-Fenton	50
IV.2.6.2.	Photocatalyse hétérogène (TiO <sub>2</sub> /UV)	51
IV.2.6.3.	Procédés électrochimiques (Electro-Fenton)	53
IV.2.6.4.	Irradiation par les ultrasons (Sonolyse)	54
IV.3.	Tableau récapitulatif des POA pour la dépollution des sols	54
<b>Conclusion générale</b>		<b>56</b>
<b>Références bibliographiques</b>		<b>57</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Classement des particules selon leur diamètre.....	4
<b>Tableau III.1</b> : Sources anthropiques des HAP.....	27
<b>Tableau III.2</b> : Propriétés physico-chimiques et origine des HAP à 25°C .....	31
<b>Tableau III.3</b> : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP établis comme polluants prioritaires par l'US-EPA.....	32
<b>Tableau IV.1</b> : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques.....	39
<b>Tableau IV.2</b> : Constantes cinétiques de réaction des radicaux HO <sup>°</sup> sur des composés aliphatiques dérivés du méthane CH <sub>3</sub> R.....	42
<b>Tableau IV.3</b> : Classification des procédés d'oxydations avancées.....	43
<b>Tableau IV.4</b> : Conditions générales d'application, avantages et limitations des procédés d'oxydation avancée.....	55

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : La texture et les différentes propriétés physiques du sol.....	7
<b>Figure I.2</b> : Triangle des textures.....	7
<b>Figure II.1</b> : Schéma conceptuel des transferts hydrogéologiques dans l'environnement résultant de la contamination d'un sol.....	20
<b>Figure II.2</b> : Les gaz du sol à l'échelle du pore.....	23
<b>Figure III.1</b> : Liste des HAP surveillés dans l'environnement selon les recommandations de l'US EPA.....	25
<b>Figure III.2</b> : Types d'association contaminant-sol.....	33
<b>Figure III.3</b> : Devenir des HAP dans le sol.....	34
<b>Figure IV.1</b> : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.....	38
<b>Figure IV.2</b> : Mécanisme d'ozonation.....	43
<b>Figure IV.3</b> : Mode d'action de l'ozone pour la décontamination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	44
<b>Figure IV.4</b> : Mécanisme de décomposition de l'ozone par le peroxyde d'hydrogène.....	45
<b>Figure IV.5</b> : Mécanisme d'oxydation suivant le procédé H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	48
<b>Figure IV.6</b> : Mécanisme d'oxydation par le système O <sub>3</sub> photochimique.....	49
<b>Figure IV.7</b> : Mécanisme de photocatalyse hétérogène.....	52



# **Introduction Générale**

Le sol, qui est épiderme vivant de la terre, représente une ressource fondamentale non renouvelable remplissant à la fois des fonctions physiques, chimiques et écologiques. Ce milieu se situe à la fois aux interfaces biologiques et géochimiques, et l'équilibre fragile qui le caractérise permet de maintenir le fonctionnement des écosystèmes (Laurent, 2012).

Longtemps considéré comme réservoir d'éléments nutritifs nécessaire au développement de la vie, le sol présente des fonctions d'accumulation et d'épuration non négligeables. Le sol recycle ainsi les différentes substances organiques et minérales issues des déchets produits par les activités humaines (Edwards, 1983). Le sol a largement été dégradé au cours du dernier siècle, suite au développement intense des activités anthropiques et particulièrement industrielles. De ce fait, un grand nombre de sites industriels ont été recensés et classés dans les sites pollués suite au rejet de divers déchets issus des industries (Rohmer et al., 2005).

Parmi ces pollutions issues des activités industrielles, celle aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), présents à de fortes concentrations sur les anciens sites métallurgiques, représente une menace à la fois pour les sols et pour la santé humaine. En effet, ces polluants s'accumulent fortement dans les sols et les organismes, et leurs propriétés cancérigènes et neurotoxiques peuvent entraîner de réels problèmes environnementaux. Diverses solutions de remédiation ont été développées et sont utilisées pour gérer et maîtriser ces pollutions (Rivas, 2006). Ces dernières années, de nouveaux procédés basés sur l'oxydation avancée (POA) ont été développés. Ces procédés, en plus d'une grande efficacité de traitement, présentent certains avantages comme une mise en œuvre facile à grande échelle et la formation de sous produits qui peuvent être facilement biodégradés (Mousset, 2013).

C'est dans ce contexte, que nous avons étudié la pollution du sol par les HAP et ses différentes voies de décontamination par oxydation avancée.

Dans la première partie de l'étude, nous avons présenté une revue bibliographique sur la composition du sol et ses principales caractéristiques ainsi que les propriétés des HAP et leur comportement dans le sol.

Dans la seconde partie, nous avons présenté les différents procédés d'oxydation avancée (POA) adaptés pour la décontamination des sols pollués par des composés organiques récalcitrants comme les HAP.

# Chapitre I

#### **I.1. Définition du sol**

Le sol au sens pédologique est défini comme la couche supérieure de la couche terrestre, issue de l'altération de la roche mère sous l'effet du climat, de l'activité biologique et de la végétation (Calvet, 2003). Il constitue un compartiment des écosystèmes, qui remplit des fonctions essentielles à la vie. Jouant les rôles de puits et de source dans les cycles biogéochimiques, il exerce une influence déterminante sur la qualité de l'air et des eaux. Le sol apparaît comme une ressource non renouvelable car l'échelle de temps des processus de dégradation est extrêmement faible (quelques années ou décennies) devant celle des processus de formation (plusieurs millénaires).

Le sol est certainement la composante de l'environnement la plus mal connue alors qu'il constitue le support direct de la plupart des activités humaines. Depuis les débuts de l'humanité, le sol est assimilé à la terre nourricière, c'est-à-dire au support de l'agriculture ou de la forêt.

Comme interface entre l'atmosphère et la lithosphère, le sol assure de nombreuses fonctions essentielles pour la préservation de la vie et de l'activité humaine ; c'est le substrat nécessaire pour la croissance végétale et animale et le support de toute production animale, il sert comme couche protectrice et filtrante nécessaire pour garder propre les réserves d'eaux souterraines (Lawrence, 2010).

#### **I.2. Composition du sol**

Le sol est un système polyphasique hétérogène et complexe. Il est composé d'une phase solide représentée par les particules du sol, une phase liquide représentée par l'eau du sol (qui peut être enrichie en de nombreux composés et particules) et une phase gazeuse constituée par l'air emprisonné dans le sol.

##### **I.2.1. Phase solide**

Les fractions minérale et organique constituant cette phase forment la matrice, ou ossature, solide du « système sol ». Chaque fraction se présente comme une accumulation d'un ensemble de grains de tailles diverses (Chossat, 2005).

### **I.2.1.1. Fraction minérale**

Les constituants minéraux du sol sont soit primaires, hérités directement de la roche mère, soit secondaires issus de la transformation physique et/ou chimique des précédents. Ce complexe final résultant comporte des sels (des carbonates de calcium ou de magnésium), des silicates (micas), et des colloïdes (comme les hydroxydes de fer ou d'aluminium). Ainsi, ils confèrent au sol une texture et une structure étroitement liées à la répartition de la taille des grains (Duchaufour, 1998). Ces produits peuvent être classés par diamètres croissants comme suit :

#### **a. Argiles**

Les argiles sont des substances naturelles complexes composées essentiellement de silicates plus au moins hydratées, d'aluminium généralement, mais également de magnésium, de fer ou même de nickel qui les colorent différemment. D'après les fractions adoptées par l'Association Internationale de la Science du Sol, la dimension des particules est inférieure à 0,002 mm de diamètre (Calvet, 2003). Ces aluminosilicates sont caractérisés par leur grande surface spécifique qui leur donne une forte capacité de rétention d'eau (Dutheil, 2003).

#### **b. Sables et limons**

Ils présentent une granulométrie plus grossière que les argiles (diamètre des grains variant de 0,002 à 2 mm). Les sables et limons jouent un rôle important dans l'édification de la structure des sols dont ils constituent le « squelette ». Les sols riches en sables et limons sont caractérisés par leur perméabilité à l'eau et à l'air. L'adsorption des composés organiques sur du sable de quartz peut être considérée comme négligeable dans des conditions humides d'adsorption (Fischer, 1996).

#### **c. Graviers et cailloux**

Les graviers sont l'ensemble des particules, dont le diamètre est compris entre 2 et 20 mm, provenant de l'érosion mécanique et de la fragmentation des roches ou des minéraux par les agents naturels. Les cailloux sont les éléments du sol dont le diamètre est supérieur à 20 mm.

Selon une convention internationale, les particules sont classées en fonction de leur diamètre comme le montre le tableau I.1.

**Tableau I.1 : Classement des particules selon leur diamètre (Vatan, 1967).**

<b>Terre fine</b>	Argile	Particules de moins de 2µm
	Limons fins	2 à 20 µm
	Limons grossiers	20 à 50 µm
	Sables fins	50 à 200 µm
	Sables grossiers	200 µm à 2 mm
<b>Eléments grossiers</b>	Graviers	2 à 20 mm
	Cailloux	2 à 7,5 cm
	Pierres	7,5 à 20 cm
	Blocs	>20 cm

L'ensemble formé par les argiles, les limons et les sables constitue la terre fine du sol, tandis que cailloux et graviers constituent les éléments grossiers. Cette classification granulométrique sert à définir la texture du sol.

### **I.2.1.2. Fraction organique**

La matière organique du sol peut être définie comme une matière carbonée provenant de la décomposition et du métabolisme d'êtres vivants végétaux, animaux, fongiques et microbiens. Elle constitue l'humus.

Elle est composée d'éléments principaux (carbone-C, hydrogène-H, oxygène-O et azote-N) et d'éléments secondaires (soufre-S, phosphore-P, potassium-K, calcium-Ca et magnésium-Mg, ainsi que d'oligoéléments). Elle se répartit en quatre groupes (Duparque et Rigalle, 2011) :

- La matière organique vivante, animale, végétale, fongique et microbienne, qui englobe la totalité de la biomasse en activité,
- Les débris d'origine végétale (résidus végétaux, exsudats), animale (déjections, cadavres), fongique et microbienne (cadavres, exsudats) représentent la matière organique fraîche,
- Des composés organiques intermédiaires, appelés matière organique transitoire issus de l'évolution de la matière organique fraîche,
- Des composés organiques stabilisés, constituant la matière organique stable, essentiellement formés de matières humiques ou humus provenant de l'évolution des matières précédentes. La partie humus représente 70 à 90% du total.

La teneur en matière organique joue un rôle très important sur l'aptitude du sol à retenir momentanément ou à fixer les polluants. La matière organique des sols contient des chaînes aliphatiques dont le rôle est non négligeable, surtout pour les interactions hydrophobes. Ainsi l'adsorption des composés organiques dans un sol est principalement liée à sa fraction en matière organique (Sharma, 2004).

### **I.2.2. Phase liquide**

La phase liquide du sol n'est pas de l'eau pure mais est une solution dont la composition est complexe et très variable. On la désigne souvent par l'expression « solution du sol ». Très mobile, la fraction liquide du sol est un carrefour fonctionnel, grâce à sa capacité de transporter les substances ; elle est le siège de nombreux processus dont celui de solubilisation (Bruand et Coquet, 2005).

La teneur globale en eau d'un sol est soumise à des changements rapides, fonction des précipitations, de l'évapotranspiration, des remontées capillaires et de la texture du sol. En outre, une eau libre de nappe a souvent des qualités chimiques différentes de celles d'une eau retenue (Duchaufour, 1998).

D'une façon générale, la solution du sol est difficile à décrire et à étudier en raison de sa très grande variabilité spatiale et temporelle de sorte qu'il n'existe pas de composition type. On peut cependant donner quelques indications générales en distinguant deux grandes catégories de solutés (Sposito, 1984) :

- Les micro-éléments dont la concentration est inférieure à  $1 \text{ mmol.m}^{-3}$  ; beaucoup d'éléments traces métalliques entrent dans cette catégorie.
- Les macro-éléments dont la concentration est supérieure à cette limite ; les éléments les plus fréquents et les espèces chimiques correspondantes sont :  $\text{C}(\text{HCO}_3^-)$ ,  $\text{N}(\text{NO}_3^-)$ ,  $\text{Na}(\text{Na}^+)$ ,  $\text{Mg}(\text{Mg}^{2+})$ ,  $\text{Si}(\text{Si}(\text{OH})_4)$ ,  $\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ ,  $\text{Cl}(\text{Cl}^-)$ ,  $\text{K}(\text{K}^+)$ ,  $\text{Ca}(\text{Ca}^{2+})$  et  $\text{O}_2$ .
- L'eau joue un rôle très important dans tous les phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui se produisent dans le sol. L'eau pourra entrer en compétition avec les molécules organiques pour l'adsorption sur les matériaux solides du sol lorsque le taux d'humidité est élevé.

### **I.2.3. Phase gazeuse**

La phase gazeuse du sol est encore appelée l'atmosphère du sol ; sa composition contient en général les mêmes substances que l'air atmosphérique c'est-à-dire 78% d'azote (N<sub>2</sub>) et 21% d'oxygène (O<sub>2</sub>), le reste étant constitué de traces de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>), de vapeur d'eau, ou encore de gaz rares mais elle peut être très différente en raison, en particulier, de l'activité biologique (Sposito, 1984). Elle dépend principalement de deux facteurs, la proximité de l'atmosphère, c'est-à-dire la profondeur dans le sol et l'activité biologique. La composition de cette phase est déterminée par :

- Les échanges avec l'atmosphère par diffusion moléculaire couplée à la volatilisation et à la dissolution,
- La respiration des organismes vivants,
- Les échanges avec la solution du sol,
- Les apports de diverses substances organiques volatiles, qu'ils soient volontaires (les traitements avec des pesticides gazeux) ou accidentels (dépôts de déchets industriels incontrôlés).

## **I.3. Propriétés physiques du sol**

### **I.3.1. Couleur**

La couleur est indicative de la composition du sol. Des tons rouges et jaunes indiquent la présence d'ions ferriques, alors que des tons verts traduisent la présence d'aluminium et de silicates. Une couleur noire est souvent due à la présence de matière organique (Mirsal, 2008).

### **I.3.2. Texture**

La texture du sol se définit par ses proportions relatives en argiles, limons, sables fins et sables grossiers. Ces particules plus ou moins fines interviennent sur les propriétés physiques du sol. La texture est une propriété stable qui conditionne toutes les autres propriétés physiques du sol (structure, porosité et régime hydrique) comme le montre la figure I.1.

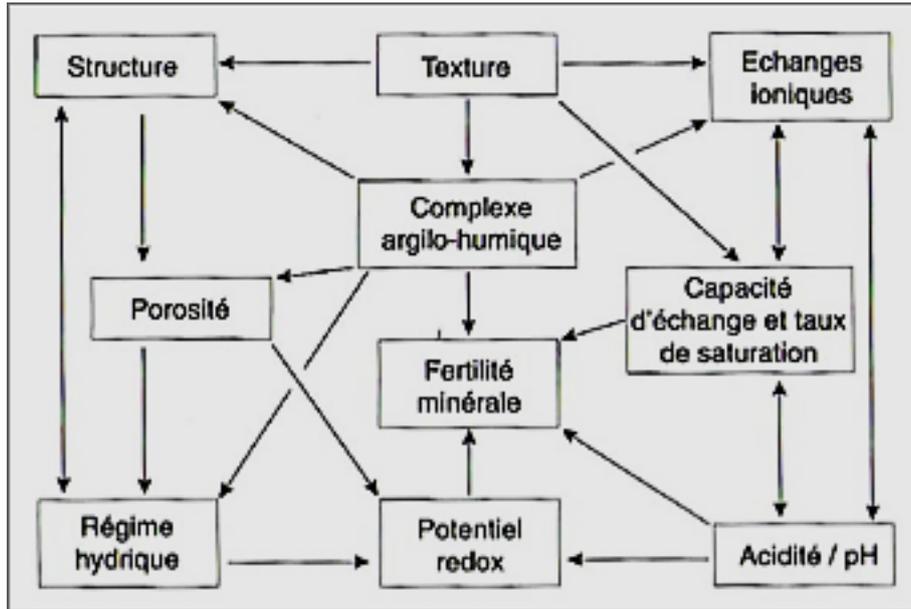


Figure I.1 : La texture et les différentes propriétés physiques du sol (Gobat et al., 2010).

La texture d'un sol est déterminée à partir de la représentation graphique des classes texturales qui se présente sous la forme d'un triangle équilatéral comportant un axe pour chacune des trois principales classes : les sables, les limons, et les argiles; le total de leurs proportions étant ramené à 100%, comme le montre la Figure I.2.

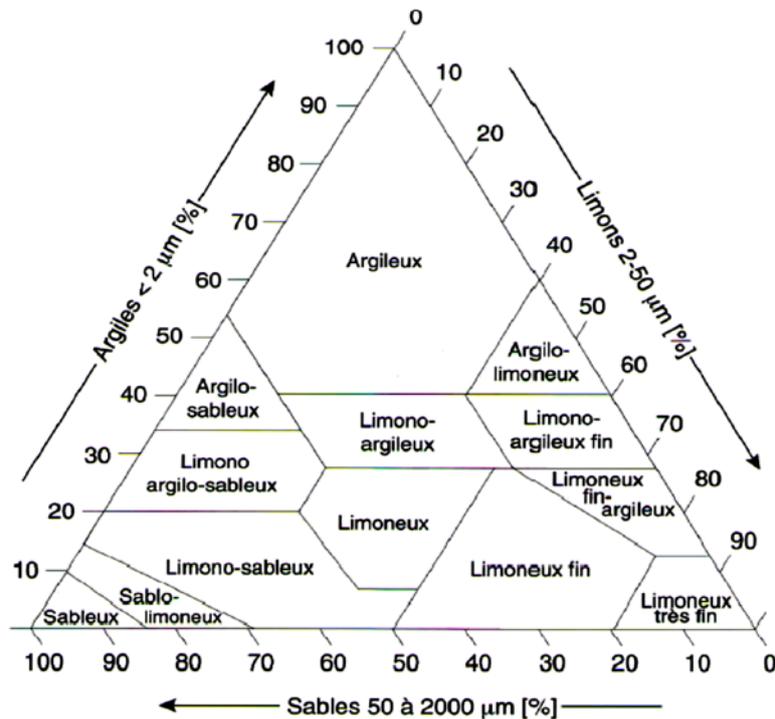


Figure I.2 : Triangle des textures (USDA, 1999).

Selon la Figure I.2, la texture d'un échantillon donné de sol correspondra à un point unique du triangle situé dans une zone texturale définie par un comportement spécifique.

### **I.3.3. Structure**

Le terme structure du sol est une expression pour décrire « le mode d'organisation des particules de sables, de limons et d'argiles entre elles ». Les sols pouvant être définis de manière générale comme le produit remanié et organisé de l'altération de la couche géologique superficielle, il existe alors divers types de structures (Crosnier, 2003) :

- La structure élémentaire ou particulaire : les éléments solides sont libres, non associés entre eux, par exemple les terres sableuses. Ces terres ne retiennent pas l'eau.
- La structure fragmentaire : les constituants solides sont rendus solidaires par le complexe argilo-humique ; ils constituent des agrégats plus au moins gros, entre lesquels se trouvent des vides permettant la circulation de l'air et de l'eau ainsi que la pénétration des racines. Le complexe joue ainsi le rôle de réserve d'eau et d'éléments nutritifs.
- La structure compacte ou massive : aucun vide n'existe entre les particules qui forment un bloc.

Avec la texture du sol, la structure du sol est un paramètre très important puisqu'elle influence sur la porosité du sol. Les informations concernant la structure du sol peuvent être utilisées pour délimiter la forme et la distribution des contaminants dans le sol. La structure du sol peut également affecter le transport et la rétention des contaminants (Vessigaud, 2007).

### **I.3.4. Porosité**

La porosité d'une couche de sol, en place, est la partie d'un volume apparent unitaire qui n'est pas occupée par la phase solide. Dans un sol, la mobilité des contaminants est affectée par la taille des pores et les propriétés de l'eau et de l'air dans ces pores (Bruand, 1996). La porosité est un indice du volume relatif aux pores du sol, sa valeur oscille entre 0,3 et 0,6 (Koller, 2004).

La porosité constitue ainsi un paramètre important qui combine les critères propres à la texture et à la structure du sol considéré et est distribuée en micro et macroporosité issues de l'agrégation des particules solides par l'intermédiaire des liants (argile et humus) et la distribution granulométrique de ces particules solides (Crosnier, 2003).

En réalité, il existe deux types de porosité : la porosité ouverte et la porosité fermée. La porosité ouverte est constituée par l'espace porale accessible à l'écoulement alors que la porosité fermée est la partie de l'espace porale qui reste inaccessible à l'écoulement d'un fluide. Sous des gradients de pression relativement importants, une partie de la porosité fermée pourrait devenir accessible à l'écoulement induit dans le sol (Boudouch, 2009).

### **I.3.5. Masse volumique apparente**

C'est le rapport de la masse sèche d'un échantillon de sol à son volume apparent. Ce dernier, par opposition au volume réel de sol, prend en compte les vides, et donc la porosité du lit de particules. La masse volumique apparente est exprimée en unité de masse par unité de volume, et prend une valeur inférieure à la masse volumique réelle pour une masse d'échantillon donnée (Gobat et al., 2010).

### **I.3.6. Perméabilité**

La perméabilité traduit l'aptitude du sol à laisser passer l'eau vers les couches inférieures ; elle dépend de la texture et de la structure. Du point de vue hydrogéologique, deux types de roches peuvent être distinguées (Koller, 2004) :

- à perméabilité d'interstices, comme les sables et les graviers ;
- à perméabilité de fissures, qui peut être observée sur la roche calcaire.

### **I.3.7. Conductivité hydraulique**

La conductivité hydraulique est une caractéristique de l'eau de gravité présente dans le sol. Elle résulte des différentes caractéristiques du sol et de la phase fluide. En effet, elle est liée à la perméabilité du sol à l'eau, à sa structure, à la nature des constituants du sol, et au type d'écoulement que décrit la solution du sol (Gobat et al., 2010).

### **I.3.8. Teneur en eau**

La teneur en eau, ou taux d'humidité, d'un sol est exprimée en pourcentage massique et définie comme étant la quantité totale d'eau retenue dans le sol rapportée à son poids humide. Cette propriété renseigne peu sur le sol, parce que sensible aux précipitations et aux différents états de l'eau dans le sol.

L'ensemble des variations de cette grandeur dues aux changements climatiques au cours de l'année définit le régime hydrique du sol (Duchaufour, 1998).

### **I.3.9. Hétérogénéité**

Le sol présente une certaine hétérogénéité du fait qu'il soit constitué de plusieurs couches superposées. Cette hétérogénéité donne lieu à des variations de ses propriétés physico-chimiques avec la profondeur. Cette propriété a un rôle majeur dans l'étude de la diffusion, de l'adsorption, de la rétention et de la persistance des polluants (Yaron et al., 1996).

## **I.4. Propriétés chimiques du sol**

### **I.4.1. Capacité d'échange**

La capacité d'échange est la principale propriété chimique qui caractérise le sol, elle peut être cationique ou anionique. La capacité d'échange cationique du sol représente la taille du réservoir permettant de stocker de manière réversible certains éléments fertilisants cationiques (potassium, magnésium, calcium, ...). Cette propriété est liée au complexe argilo-humique. La valeur de la capacité d'échange d'un sol est donc fonction des quantités d'argile et de MO qu'il contient, mais aussi de la nature de ces éléments et du pH du sol. Ainsi, un sol présentant une teneur en argile de 20% peut très bien montrer une CEC inférieure à un sol présentant une teneur en argile de 15%, en fonction de supports géologiques, de passés pédoclimatiques et des modes de mise en valeur différents.

Les ions échangeables sont ceux qui se trouvent entre les couches de minerais d'argile en plus de ceux situés à la surface des argiles et des particules organiques (Mirsal, 2008). Leur fixation est sélective, avec une force qui croît dans l'ordre suivant :  $\text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{H}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < [\text{Mn}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \dots \text{etc.}]$

Concernant la capacité d'échange anionique, elle est peu importante par rapport à la cationique, vu que les anions sont faiblement échangés et restent généralement fixés aux cations (Brady et Weil, 2008).

Les anions dits actifs ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) conduisant à la formation des liaisons covalentes (fortes) et donc irréversibles alors que les anions dits inactifs ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) forment des liaisons électrostatiques faibles et réversibles (Michel, 1996).

### **I.4.2. pH**

Le pH du sol, qui est la mesure du nombre d'ions d'hydrogène ( $H^+$ ) présents dans le sol, représente le degré d'acidité du sol (Mirsal, 2008). Les valeurs du pH du sol sont déterminantes quant à l'activité des micro-organismes et à leur sélection. Certains sont prédominants à des pH bas, tels que les champignons qui sont très tolérants à l'acidité alors que d'autres sont actifs à des pH élevés tels que les actinomycètes. Le pH du sol est également important pour la solubilité des éléments nutritifs et leurs biodisponibilités (Duchaufour, 1998). En effet, tous les auteurs s'accordent sur la nécessité de maintenir un pH supérieur à 6,5 pour permettre la biodégradation des hydrocarbures.

### **I.4.3. Conditions d'oxydo-réductions**

Les sols contiennent des matières organiques oxydables et des produits résultant de l'altération des minéraux dont les formes dominantes sont, quand les sols sont bien drainés, le plus souvent oxydées. L'atmosphère du sol est en effet en continuité avec l'air et sa composition varie progressivement par rapport à celle de l'air (79 % d'azote; 20,9 % d'oxygène ; 0,03 % de gaz carbonique en volume) de la surface vers la profondeur où on observe une baisse du pourcentage d'oxygène et une augmentation de celui de gaz carbonique. Généralement, les quantités d'oxygène de l'atmosphère du sol sont suffisantes pour oxyder les matières organiques qui se localisent surtout dans la partie supérieure des profils (Merkle, 1955).

Mais certains sols peuvent présenter un excès d'eau dans une partie ou la totalité de leur profil. L'excès d'eau, et plus particulièrement l'inondation, provoque la diminution des échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère. Les quantités d'oxygène présentes deviennent alors insuffisantes pour assurer l'oxydation des matières organiques, le milieu devient favorable aux réactions entre composants organiques et minéraux du sol (Siuta, 1967), tandis que les conditions anaérobies se développent progressivement (Rodrigo et Pollard, 1962).

Les phénomènes de réduction dans les sols sont dus à la disparition de l'oxygène et pour une grande part liés à l'activité des micro-organismes (Siuta, 1967). Dans les quelques heures qui suivent la saturation du sol par l'eau, les organismes aérobies consomment l'oxygène emprisonné dans les pores ou dissous, puis meurent ou cessent tout développement. Il se produit alors une prolifération des micro-organismes anaérobies où la réduction successive des nitrates, du dioxyde de manganèse, des composés ferriques et des sulfates est observées (Takai et al., 1963 ; Ponnamperna et al., 1967).

La nature de ces réactions dépend des corps en présence, leur intensité, de l'état d'oxydation ou de réduction du sol.

#### **I.4.4. Pouvoir tampon**

Le pouvoir tampon du sol représente sa capacité à résister aux variations de son pH. Plus un sol est riche en colloïdes argilo-humiques, plus le nombre d'ions en réserve sur le complexe est élevé et donc plus son pouvoir tampon est important. Il est ainsi plus difficile de corriger le pH d'un sol fortement tamponné (type argileux) par rapport à un sol peu tamponné (type sableux). En résumé, le pouvoir tampon d'un sol est lié à la présence des colloïdes (Soltner, 1992).

#### **I.4.5. Organismes vivants**

L'humus apporte dans le sol des micro-organismes et constitue ainsi le substrat idéal qui contribue à leur développement. Le sol est un milieu habité par une multitude d'êtres vivants. C'est cette propriété qui le différencie principalement de la roche où les êtres vivants ne sont qu'en surface.

La population microbienne du sol, connue sous le nom de microflore tellurique, se compose de cinq groupes principaux de micro-organismes : bactéries, actinomycètes, champignons, algues, protozoaires. Même si les bactéries sont les plus abondantes, leur poids global sur une superficie donnée est inférieur à celui des autres organismes, car elles sont extrêmement petites. Les premiers quinze centimètres d'un sol constituent, en général, la partie la plus active biologiquement (Burgess, 1958).

Parmi les micro-organismes les plus intéressants du point de vue de la dégradation des matières organiques, il est possible de distinguer trois types (Rifaldi et al., 2006) :

- Les bactéries hétérotrophes : ce sont des organismes tirant leur énergie de la dégradation de la matière organique du sol. Il est en général admis que la densité de la microflore bactérienne totale, exprimée en nombre de cellules bactériennes par gramme de sol, est comprise entre  $10^6$  et  $10^9$ .
- Les actinomycètes : habituellement représentés par les formes saprophytes sont essentielles dans les processus de dégradation de résidus organiques complexes. Les espèces des genres *Nocardia* et *Streptomyces* sont abondantes dans le sol.
- Les champignons : aérobies stricts, à quelques exceptions près, ne possèdent pas de chlorophylle et doivent ainsi obtenir le carbone nécessaire à la synthèse de leurs

cellules à partir de molécules de matières organique. Les champignons filamenteux, par exemple, peuvent transformer une grande variété de composés organiques et inorganiques.

Trop souvent considéré comme un environnement minéral, le sol est aussi un lieu de vie. Il héberge une très forte diversité d'espèces qui ont un impact direct sur ses propriétés physiques, chimiques et biologiques. Elles jouent également un rôle fondamental pour les autres compartiments de l'environnement en participant au maintien de la qualité de l'eau, par leur forte capacité de rétention des polluants organiques (hydrocarbures, pesticides...) et minéraux (éléments traces métalliques), et en influençant la qualité de l'air, par le stockage ou l'émission de gaz à effet de serre. Cependant, le sol qui est une ressource naturelle, peu ou lentement renouvelable, est globalement en voie de dégradation : appauvrissements en matières organiques, déstructurations, appauvrissements en éléments minéraux, érosions, et pollutions. Il est donc important d'inverser la tendance actuelle à la dégradation des sols et d'améliorer les pratiques de gestion des sols pour parvenir à préserver cette ressource et limiter les risques de pollution.

# Chapitre II

## **II.1. La pollution**

La pollution est la dégradation d'un écosystème par l'introduction, généralement humaine, de substances ou de radiations altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de cet écosystème. Par extension, le mot désigne aussi parfois les conséquences de phénomènes géologiques comme une éruption volcanique. Ainsi, le terme pollution désigne l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère, mais aussi les substances qui, sans être vraiment dangereuses pour les organismes vivants, exercent une influence perturbatrice sur l'environnement (OCDE, 1974). La définition des pollutions est donc très large et elle permet de comprendre aussi bien des polluants d'origine naturelle que des polluants liés à l'activité humaine (anthropiques).

## **II.2. Pollution du sol**

La pollution du sol désigne tout apport d'éléments, de l'extérieur, provoquant une modification de ses caractéristiques dans une telle mesure que son utilisation normale devient limitée (Larousse, 1980). L'origine de cette pollution peut être soit accidentelle, soit volontaire. Le sujet des sols pollués est de plus en plus d'actualité. La pollution des sols n'est pas incontestablement palpable. Un sol est donc pollué lorsqu'il contient des éléments ou des facteurs nuisibles au sol lui-même ou lorsqu'il contient une substance agissant d'une façon néfaste sur l'homme et son environnement (air, chaîne alimentaire, nappe phréatique,...), (Ruellan et Poss, 2008).

## **II.3. Sources de pollution du sol**

Généralement, les produits dangereux arrivent dans le sol suite à des activités industrielles lourdes ou des accidents. Ceux-ci contiennent des substances polluantes qui composent une menace assez importante pour les sols. La pollution du sol peut être d'origine industrielle, agricole ou bien accidentelle.

### **II.3.1. Pollution d'origine industrielle**

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire: il

est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits. Les sols peuvent être pollués à la suite (Dégremont, 2006) :

- D'infiltrations ou de déversements de substances polluantes liées à l'exploitation passée ou présente d'une installation industrielle, comme dans l'industrie textile, pharmaceutique, accumulateurs,....etc.,
- D'accidents de transport de matières premières ou substances dangereuses.
- De dépôts industriels ou de déchets et de produits chimiques abandonnés suite à des activités industrielles, comme dans le cas des forages pour l'industrie pétrolière.

### **II.3.2.Pollution d'origine agricole**

Depuis que l'agriculture est entrée dans le stade de l'industrialisation, la pollution agricole est devenue importante et doit être maîtrisée. Les origines de cette pollution peuvent provenir de (Ademe, 2004) :

- L'emploi abusif ou mal organisé d'herbicides et d'insecticides Certains produits (comme la simazine) peuvent dessécher complètement le sol d'autres (comme le chlorure de potassium) peuvent le lessiver et le détruire.
- L'utilisation excessive d'engrais chimiques (comme les nitrates et phosphates) transfert dans le sol et altère la qualité des nappes souterraines qu'ils atteignent par infiltration des eaux.
- L'élevage intensif qui produit un excédent de déjections animales ; celles-ci s'évacuent dans les cours d'eau et les nappes souterraines ; elles constituent une source de pollution bactériologique.

### **II.3.3.Pollution d'origine accidentelle**

La pollution des sols peut être aussi d'origine accidentelle et ses origines sont multiples (Le Cofrec, 2011) :

- Déversement de produits polluants lors d'accidents de la circulation ;
- Dispersion, dans la nature, de gaz ou liquides toxiques par les usines ;
- Panne dans le fonctionnement de stations d'épuration des eaux usées ;
- Mauvais entreposage de produits chimiques solubles ;
- Incendies...

### **II.3.4. Pollution par négligence**

Les décharges sauvages (huile de vidange, batteries...) et tout ce qui est jeté dans la nature représentent une source de pollution sournoise et présentent un risque réel pour le sol (Ademe, 2004).

## **II.4. Différentes familles de polluants pour le sol**

Les composés rencontrés dans les sites pollués sont d'origine organique ou minérale. Les polluants d'origine minérale sont des composés à base de métaux lourds tels que le plomb, le mercure, le zinc, le cadmium, ...etc. Les principaux polluants organiques sont les hydrocarbures (carburants et combustibles) et des produits halogénés (solvants chlorés, polychlorobiphényles, polychlorophénols,...), (Le Cofrec, 2011).

### **II.4.1. Métaux lourds**

L'expression « métal lourd » désigne pour les chimistes des métaux de numéro atomique élevé, de densité supérieure à  $5 \text{ g.cm}^{-3}$  et qui forment des sulfures insolubles. Le cadmium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le manganèse, le mercure, le nickel, le plomb, et le zinc sont les métaux lourds les plus souvent rencontrés dans les sols (Jeannot, 2001). Dans le domaine de l'environnement, l'arsenic (métalloïde lourd) est fréquemment associé aux métaux lourds.

La teneur en métaux des sols peut être d'origine naturelle ou d'origine anthropique et les différents éléments (Cd, Hg, Ni, As, Co, Pb, Sb, Cr, Cu, Mn, V, Sn, Se, Te, Zn, Tl.) peuvent être présents sous différents états de valence, avec de fortes variations associées à leurs propriétés géochimiques, et donc à leur toxicité potentielle (Sirven, 2006).

Les sols ont une concentration naturelle en métaux provenant de l'altération de la roche-mère. L'effritement de celle-ci et l'érosion conduisent à la formation des sols. Ces lents processus géochimiques associés à d'autres phénomènes, en particulier biologiques, sont désignés sous le terme de différenciation des sols. Elle est la source principale de contamination naturelle du sol en métaux lourds.

La pollution des sols due à l'activité humaine intervient sur une échelle de temps beaucoup plus courte, de l'ordre de la décennie, voire moins. Les principales sources anthropiques de pollution des sols, par les métaux lourds les plus fréquents, sont en premier lieu liées aux activités de transformation primaire des métaux : les mines et les industries métallurgiques (Jeannot, 2001).

## **II.4.2.Hydrocarbures**

Les hydrocarbures, au sens chimique du terme, sont des composés organiques ne contenant que du carbone et de l'hydrogène, associés en molécules d'une très grande diversité. De la plus simple, le méthane, constituant principale du gaz naturel, aux plus complexes et mal connues rencontrées dans les fractions lourdes des pétroles bruts et dans les schistes bitumineux (Bocard, 2006). La plupart des hydrocarbures sont peu miscibles avec l'eau. Ils se mélangent bien aux sols et tendent à former des couches distinctes lorsqu'ils atteignent les nappes phréatiques (Le Cofrec, 2011).

La présence des HAPs dans un sol est liée aux industries de raffinage et de transformation du pétrole, à leur transport, à leur stockage et à leur distribution. Les hydrocarbures utilisés comme solvants industriels et/ou comme bases à des synthèses chimiques (cyclohexane, hexane, ...etc.) représentent une source importante de contamination. Cette contamination peut également se faire par le biais des sous-produits rejetés (notamment les huiles moteurs et les huiles de coupe usagées, des résidus de dégraissage accompagnant les solvants), (Lemière et al., 2001). Ces hydrocarbures peuvent être classés en quatre familles : les hydrocarbures aromatiques volatils (COV), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles - polychloroterphényles (PCB) et les pesticides.

## **II.4.3.Hydrocarbures aromatiques volatils et les hydrocarbures halogènes volatils (COV)**

Ces hydrocarbures constituent les Composés Organiques Volatils (COV) dont la tension de vapeur à la température ambiante est suffisamment élevée pour que ces composés soient presque totalement à l'état de vapeur.

En général, un COV est tout composé organique ayant une tension de vapeur supérieure ou égale à 0,01 kPa à 293 K (Directive 1999/13/CE). Ces composés se trouvent dans un grand nombre de produits industriels tels que les carburants, les peintures, les vernis, les diluants et les divers solvants. Employés sous forme liquide, ces différents produits diffusent largement dans l'environnement sous forme de vapeur (Verschuere, 1996).

Les COV dans les sols ont diverses sources : le travail des métaux, l'industrie mécanique, le traitement de surfaces, l'industrie du cuir, le textile, l'imprimerie, l'industrie des plastiques, la fabrication des colorants et les activités utilisant des réfrigérants (Grange et al., 2007).

#### **II.4.4. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)**

Les HAP sont généralement définis comme un groupe de composés comportant au moins deux noyaux benzéniques fusionnés entre eux et renfermant seulement des atomes d'hydrogène et de carbone. Seize formes de HAP ont été retenues comme polluants prioritaires par l'American Environmental Protection Agency (US EPA) du fait du risque qu'ils représentent pour l'environnement. De nombreuses études se concentrent sur ces 16 HAP, mais le nombre théorique de HAP susceptibles d'être rencontrés est supérieur à 1000 (Vessigaud, 2007).

Les HAP sont formés principalement lors de la combustion incomplète de la matière organique, récente ou fossile. Les HAP résultants de combustion sont dits d'origine "pyrolytique". L'activité industrielle contribue largement à la production de ces composés, en particulier l'industrie du Charbon (cokeries, usines à gaz), ainsi que les émissions des véhicules et le chauffage résidentiel (ADEME, 2004).

Les HAP peuvent avoir également une origine pétrolière. La formation du pétrole par catagenèse se produit à des températures relativement basses (50-150 °C). Ainsi, l'enfouissement dans les bassins sédimentaires de la matière organique et sa lente maturation conduisent à la formation de mélanges de HAP complexes où prédominent les dérivés alkylés (Vessigaud, 2007).

#### **II.4.5. Polychlorobiphényles et polychloroterphényles (PCB)**

Les polychlorobiphényles et les polychloroterphényles, désignés par l'abréviation PCB, ont été fabriqués industriellement à partir de 1930. Les PCBs forment une famille de 209 composés aromatiques organochlorés, dérivés du biphenyle, dont la teneur en chlore varie de 20 à 60%. Dans le sol, Ce sont des polluants persistants et leur toxicité varie selon leur poids moléculaire, c'est-à-dire en fonction du nombre d'atomes de chlore, et selon la configuration spatiale de leurs molécules (Meijer et al., 2003).

Dans l'industrie, les PCB sont utilisés comme diélectriques de transformateur et de condensateur, comme fluides caloriporateurs et hydrauliques, comme plastifiants, lubrifiants, dans les peintures, les vernis, les encres, les papiers autocopiants et les huiles de coupe. Ils sont commercialisés sous différentes appellations (Pyralène, Aroclor, Clophen et Phénoclor) (Breivik et al., 2002).

### **II.4.6.Pesticides**

Les « pesticides » ou substances phytosanitaires ou agro pharmaceutiques constituent une famille très hétérogène de substances utilisées contre les parasites animaux ou végétaux des cultures. Il existe trois grandes classes de pesticides : les herbicides et deux groupes d'insecticides.

Les pesticides dans les sols, sont amenés par les activités agricoles, mais aussi des activités non agricoles, comme le désherbage des réseaux routiers et ferrés, ou l'entretien des espaces verts et jardins. Les industries chimiques produisant ces composés et leurs stockages peuvent constituer des sources ponctuelles ou concentrées de pollution (INRA-Cemagref, 2005).

### **II.4.7.Autres polluants**

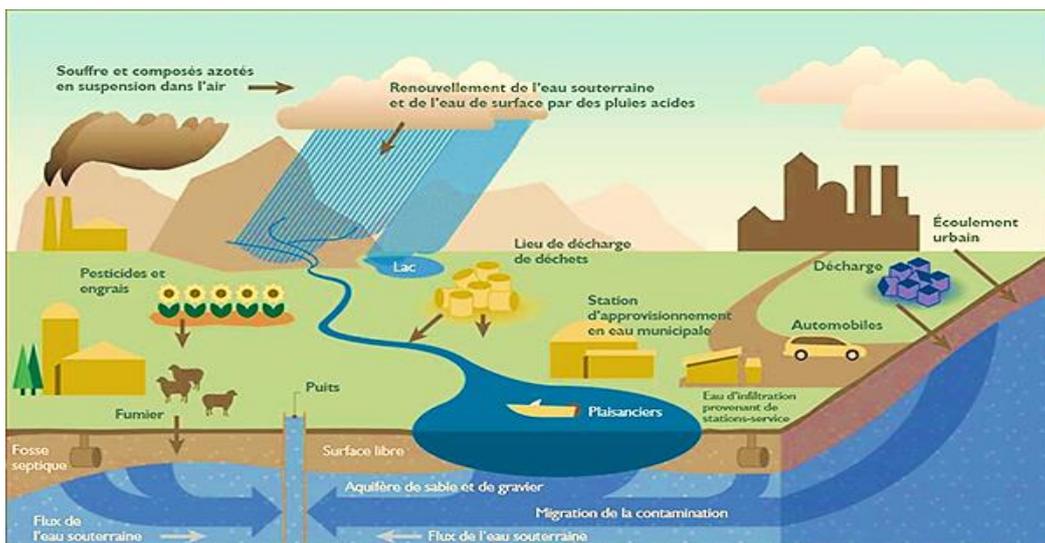
D'autres composés constituent une source de pollution pour le sol (Le Cofrec, 2011)

- Le cyanure (cokéfaction, usines à gaz, carbochimie ; eaux de lavages des hauts fourneaux, pétrochimie : plastiques, pesticides, teintures, ...etc.).
- Les dioxines et furannes sont des composés secondaires générés par certains processus de combustion industriels tels que l'incinération des déchets, la production cimentière et l'industrie papetière. Ces composés ont la propriété d'être stables à température élevée, d'être fortement lipophiles ce qui entraîne leur bioaccumulation dans le sol et dans la chaîne alimentaire. Dix-sept congénères sont reconnus comme des composés toxiques.
- Les composés phénoliques issus de la fabrication du papier, des plastiques, des colorants ou des produits pharmaceutiques et agrochimiques, et présents également dans les effluents de raffineries.
- Les substances chimiques à usage militaire et les explosifs : ces composés se trouvent dans les sols des anciens terrains militaires, des sites d'industries de l'armement, des poudres et des explosifs.
- et les substances tensio-actives.

## **II.5. Transfert des polluants dans le sol**

Lorsque des contaminants se déposent sur un sol, ils se dissolvent partiellement et progressivement dans l'eau de pluie qui les transporte verticalement à travers le sol, puis le sous-sol, lors de son processus d'infiltration (Tremel-Schaub et Feix, 2005).

Après avoir traversé le sol, ces éléments ou ces composés chimiques peuvent ainsi parvenir jusqu'à la nappe d'eau souterraine, à plusieurs mètres ou plusieurs dizaines de mètres sous la surface du sol. Là, ces différentes substances se trouvent une nouvelle fois diluées puis transportées subhorizontalement selon l'écoulement général des eaux souterraines dans la nappe. Celle-ci a pour exutoires naturels les rivières, quand elle n'est pas prélevée à l'aide de puits ou forages pour des usages d'alimentation en eau potable, domestique, agricole ou industrielle. La figure II.1 présente les différents transferts hydrogéologiques dans l'environnement suite à une pollution du sol.



**Figure II.1 : Schéma conceptuel des transferts hydrogéologiques dans l'environnement résultant de la contamination d'un sol (BRGM 2001).**

La solubilité des contaminants déposés au sol permet de contrôler la quantité potentiellement disponible pour la migration en solution aqueuse. À cet équilibre thermodynamique, viennent souvent s'ajouter des effets cinétiques. Selon l'affinité des contaminants avec la matrice minérale ou organique des sols et des roches traversées par l'eau, leur transport s'effectue plus ou moins rapidement par rapport à l'écoulement de l'eau (Tremel-Schaub et Feix, 2005).

De nombreux éléments chimiques et composés naturels contribuent également à modifier la quantité d'espèces chimiques sous lesquelles un même contaminant existe en solution, et par la même, ses propriétés d'interaction et de transport (Pili, 2008).

### II.5.1 Paramètres influençant l'évolution de la pollution

Les phénomènes de migration et de mobilité des contaminants dans les sols sont un domaine de recherche dont la complexité réside essentiellement dans la multiplicité des mécanismes physiques, chimiques et biologiques. Les contaminants solubles sont transportés par l'eau. Il s'agit donc en premier lieu de comprendre le comportement de l'eau dans le sol (Lemière et al., 2001).

Par ailleurs, la plupart des contaminants inorganiques et organiques interagissent positivement (attractions) ou négativement (répulsions) avec la phase solide des sols. Ces interactions multiples dépendent de facteurs physiques (tels que la température) et chimiques (tels que la composition de la solution et la nature diverse des solides minéraux et organiques). Les interactions sol-contaminants sont gouvernées par tant de facteurs qu'une description exhaustive est impossible, remplacée inévitablement par une approche phénoménologique globale. De surcroît, le sol est un milieu vivant dans lequel les animaux et les végétaux apportent encore de la complexité, tant au niveau chimique que physique. Enfin, tous ces facteurs contrôlant la migration des contaminants dans les sols sont liés entre eux et varient dans l'espace et au cours du temps (Limousin, 2009).

Tout au long du trajet du polluant de la surface vers les nappes, des processus physiques et chimiques d'intensité variable, selon la nature des milieux traversés et les caractéristiques du polluant, contribueront à réduire les niveaux de concentration initiaux.

#### II.5.1.1. Nature du sol

Les propriétés du sol influant sur le transfert des contaminants vers les nappes sont (Lemière et al., 2001) :

- **Porosité** : contrairement à celle d'un aquifère, la porosité du sol n'est pas saturée par l'eau, elle contient de l'air dont l'oxygène est utilisé par les racines et l'activité microbienne. L'objectif de l'irrigation et du drainage des sols est le maintien de l'équilibre eau-air. Un déficit d'oxygène entraîne des réactions anaérobies dégradant certaines substances en sous-produits potentiellement toxiques.
- **Texture du sol** : un sol grossier et sableux sera peu compact, il sera bien drainé mais retiendra peu l'eau; tandis qu'un sol fin ou argileux retiendra beaucoup d'eau, deviendra plastique et collant humide, puis compact et dur en séchant
- **La composition chimico-minéralogique**, et notamment la richesse relative en minéraux argileux, influe fortement sur l'aptitude du sol à retenir momentanément ou à fixer les polluants

apportés par infiltration. Elle contribue aussi à déterminer son climat chimique et la disponibilité de colloïdes.

- **L'acidité du sol** et son **état redox** sont les deux paramètres physico-chimiques qui influent le plus sur la spéciation des polluants. Ils influent donc indirectement sur la mobilité de ceux-ci.
- **La teneur en matière organique** joue un rôle à la fois sur l'aptitude du sol à retenir momentanément ou à fixer les polluants, sur le climat chimique, sur la disponibilité de colloïdes et sur les réactions biochimiques amenant à leur dégradation.

#### **II.5.1.2. Nature du sous-sol**

Les propriétés du sous-sol influant sur le transfert des contaminants vers les nappes sont la porosité, l'hétérogénéité, la fracturation et les discontinuités créant des voies de circulation préférentielle. Tous les types de roches ne sont pas susceptibles de recevoir des eaux souterraines et de constituer des aquifères où l'eau soit mobilisable. Cette propriété dépend de la porosité et de la perméabilité de la roche. Les sables, les calcaires et les grès constituent la majorité des aquifères. Les roches peu poreuses ou perméables, telles que les argiles, les marnes et la plupart des roches cristallines, constituent rarement des aquifères. Lorsque les roches constituant le sous-sol sont peu poreuses ou perméables, les eaux souterraines ne constituent pas des nappes homogènes mais suivent le réseau de fracturation (Jeannot et al., 2000).

Qu'il s'agisse d'une pollution diffuse de type agricole (nitrates par exemple) ou d'une pollution accidentelle (déversement d'hydrocarbures, ...etc.), le schéma général de contamination des eaux est le même : le point de départ est la surface du sol puis le transit vertical dans la zone du sous-sol surplombant la nappe, l'arrivée à la nappe ; puis le cheminement subhorizontal du polluant dans celle-ci avec étalement progressif du panache de pollution (Lemière et al., 2001).

#### **II.5.1.3. Nature du milieu hydraulique**

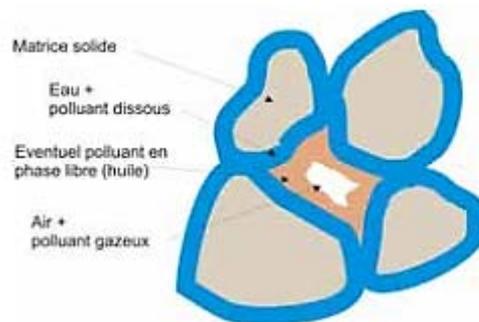
Le transport d'un polluant est indissociable de l'écoulement du fluide qui le véhicule. Le devenir d'une pollution est donc sous la dépendance des lois et des paramètres descriptifs de l'écoulement de la phase fluide (charge hydraulique, masse volumique et viscosité du fluide, perméabilité et pression capillaire du milieu). La propagation d'éléments dissous dans une nappe est sous la dépendance des principaux mécanismes suivants :

- La convection, qui est l'entraînement de l'élément à la vitesse moyenne de l'eau ;
- La dispersion, qui provoque l'étalement du panache de pollution sous l'effet de l'hétérogénéité du milieu ;

- Les échanges avec la phase solide et la phase eau immobile. Ces échanges induisent un retard à l'avancement du polluant et atténuent les concentrations.

#### II.5.1.4. Dynamique des polluants en phase vapeur dans le gaz du sol

Gaz du sol désigne le mélange gazeux présent dans une zone comprise entre 1m sous la surface du sol et 1m au-dessus du sous-sol. La Figure II.2 précise la position des gaz du sol dans le milieu poreux dans un système triphasique eau interstitielle/huile/gaz du sol. Ce gaz est essentiellement constitué des gaz permanents de l'atmosphère.



**Figure II.2 : Les gaz du sol à l'échelle du pore (Whitaker, 1986).**

Les gaz du sol peuvent être associés à des gaz et/ou composés volatils, le plus souvent organiques, dans les environnements pollués. La dynamique des gaz du sol est complexe car régie par un système diphasique voir triphasique eau/gaz/huile dans un milieu poreux perméable. Les principaux mécanismes de migration des composés sous forme gazeuse dans les sols sont (Lemière et al., 2001) :

- La convection sous l'effet de gradients de pression (gradients de pression entre atmosphère et gaz du sol notamment, d'une grande variabilité dans le temps à un point donné),
- Le transport sous l'effet de la densité du gaz par rapport à celle de l'air (écoulement gravitaire des gaz plus dense que l'air),
- La diffusion est probablement le mécanisme prédominant au sein et à proximité immédiate de la zone source alors que la convection est prédominante dans l'environnement de la source à proximité des secteurs à forts gradients de pression (base de bâtiments, proximité de la surface du sol).

### **II.5.2. Phénomènes physico-chimiques généraux**

La migration ou le transfert des polluants ne reflète que partiellement le mouvement des polluants. En effet, d'autres mécanismes interviennent, en retardant, réduisant ou en augmentant leur migration. Ces mécanismes sont contrôlés par les caractéristiques physico-chimiques du milieu et comprennent notamment (Lemière et al., 2001) :

- Les mécanismes chimiques d'interface (réactions d'adsorption) ;
- Les mécanismes de précipitation et de co-précipitation chimique à partir de la phase aqueuse;
- La spéciation chimique du polluant en phase aqueuse ;
- Les réactions bactériennes ;
- Les réactions de dégradation abiotiques ;
- Le transfert par les colloïdes ;
- La volatilisation.

Les sols sont le support de l'activité industrielle et par conséquent, sont le réceptacle de ses diverses émissions. Par infiltration, ces pollutions peuvent atteindre les nappes phréatiques. Il ne vient, normalement à personne, l'idée de boire de l'essence ou du trichloroéthane ou de consommer du plomb ou de l'arsenic. C'est ce qui se passe finalement quand on vit ou on travaille sur ou à proximité d'un sol pollué sans s'en rendre compte.

Il est donc nécessaire de mettre en place des moyens afin de lutter contre cette pollution pendant l'activité industrielle mais aussi de réhabiliter le sol lorsque l'activité cesse.

# Chapitre III

### III.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont un groupe de composés comportant au moins deux noyaux benzéniques fusionnés entre eux et renfermant seulement des atomes d'hydrogène et de carbone (Wauquier, 1994).

Les HAP sont des polluants ubiquistes détectés dans tous les écosystèmes, des régions polaires aux tropiques (Blumer et Youngblood, 1975 ; Keith et al., 1979 ; Wilcke, 2007). Cependant, certains composés aromatiques contenant du soufre, de l'azote ou de l'oxygène, leur sont parfois associés. Le nombre de HAP identifiés à ce jour est de l'ordre de 130.

Ces molécules, organiques, formées de cycles benzéniques ont été classées comme polluants par l'Environmental Protection Agency (INERIS, 2005) et 16 de ces composés font partie de la catégorie « polluants prioritaires à surveiller » posant des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité (Figure III.1).

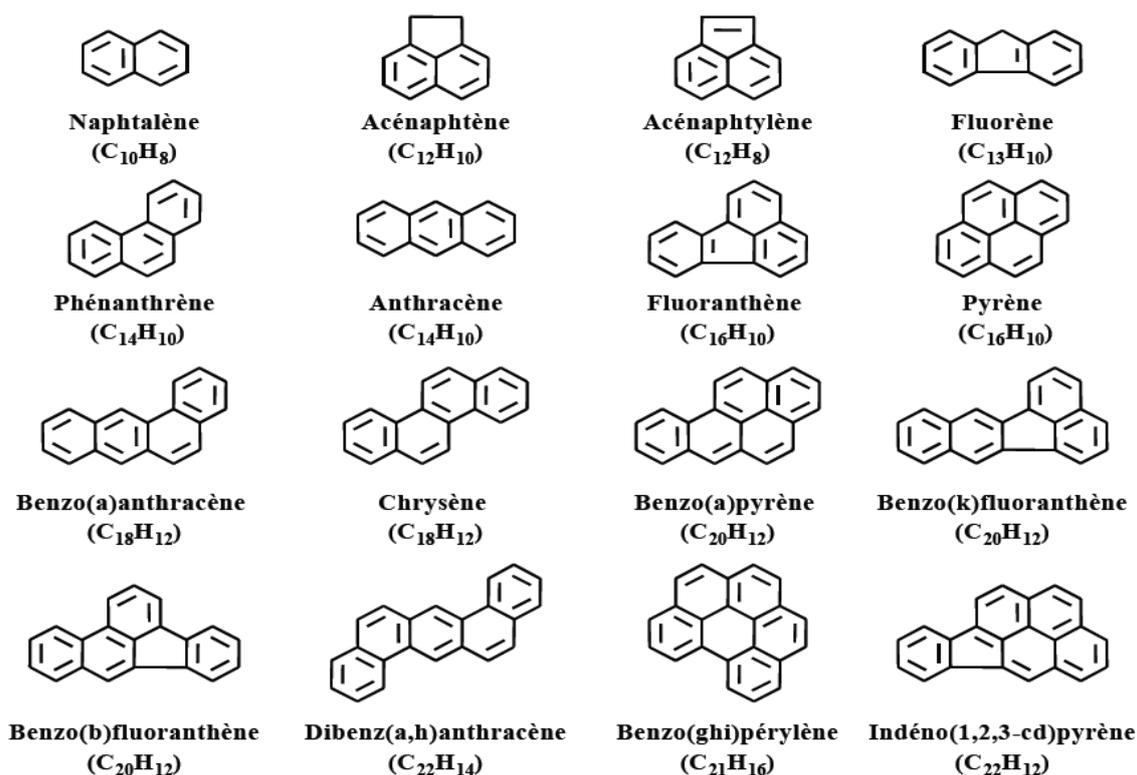


Figure III.1 : Liste des HAP surveillés dans l'environnement selon les recommandations de l'US EPA (1986).

A ce jour, très peu d'études ont porté sur la bioremediation des HAP autres que ceux listés par l'USEPA, ces derniers demeurant les plus abondants dans l'environnement (Ma et al., 2010).

### III.2. Origine des HAP

Les HAP sont continuellement émis dans l'environnement par des phénomènes de pyrolyse-pyrosynthèse de la matière organique, des imbrûlés (contenus dans les combustibles fossiles), de diagenèse et de biogenèse (Blumer, 1961; Blumer et Youngblood, 1975 ; Richter et Howard, 2000; Thiele et Brümmer, 2002).

Ces émissions peuvent être d'origine naturelle (mineures), ou anthropique (majoritaires) (Blumer, 1961 ; Edwards, 1983 ; Wilcke, 2007). Les sources naturelles se répartissent entre les combustions (essentiellement les feux de forêts sources de pyrène et de fluoranthène, et les éruptions volcaniques) et la formation géologique des combustibles fossiles tels que le pétrole et le charbon (Blumer, 1976; Burgess et al., 2003; Wilcke, 2007). Dans la plupart des cas, la fraction des HAP à 3 cycles constitue au moins 90% des hydrocarbures aromatiques formés (Blumer, 1976; Wilcke, 2007).

Plusieurs travaux ont aussi mis en évidence l'origine biogène de certains HAP tels que le naphthalène (Azuma et al., 1996 ; Chen et al., 1998 ; Daisy et al., 2002 ; Jurgens et al., 2000 ; Wilcke et al., 2000; Wolfgang, 2000; Wolfgang et al., 2003), le phénanthrène (Sims et Overcash, 1983 ; Wilcke et al., 2000 ; Wilcke et al., 2004), et le pérylène, produit de la dégradation naturelle de la chlorophylle (Guggenberger et al., 1996 ; Venkatesan, 1988 ; Wilcke et al., 2000 ; Wilcke et al., 2002). Il s'agit dans tous les cas de sources de contaminations mineures et diffuses (Wilcke, 2007).

Les activités anthropiques constituent la part la plus importante des émissions de HAP : processus de production et de dispersion de matières créosotées (chemins de fer), industries des hydrocarbures et associés (brai de goudron, asphalte et épandage de boues), déversements accidentels, trafic routier, effluents domestiques, dépôts atmosphériques (Björseth et al., 1979 ; Cerniglia, 1992 ; Denier van der Gon et al., 2007 ; Edwards, 1983 ; Shuttleworth et Cerniglia, 1995 ; Kim et al., 2003; Johnsen et Karlson, 2007 ; Whitacre et al., 2008). Les différentes étapes de fabrication de l'acier génèrent différents déchets organiques et minéraux, contenant à la fois des HAP et des oxydes métalliques, issus de l'utilisation de ferro-alliages. Les sols de ces friches industrielles présentent alors souvent une multicontamination, à la fois en polluants organiques et métalliques. Le tableau III.1 présente les différentes sources anthropiques des HAP.

**Tableau III.1 : Sources anthropiques des HAP (Jeannot et al., 2000)**

Sources stationnaires industrielles	Sources domestiques	Sources mobiles
Production d'aluminium.	Chauffage (gaz naturel, GPL, bois, charbon).	Voitures
Fabrication de pneu.	Tabagisme.	Avions
Créosotes et préservation du bois.	Cuisson des aliments (barbecue, friture)	Trains
Sidérurgie.		Bateaux
Industrie du bitume et goudrons.		
Cimenteries.		
Moteurs à combustion.		
Industries pétrochimiques et similaires.		
Chauffage et électricité.		
Incinérateurs de déchets ménagers et industriels.		

A long terme, ces sources présentent un risque de pollution important pour les sols. Les sources d'émission des HAP sont donc, suivant les cas, diffuses ou ponctuelles, les sources ponctuelles présentent les degrés de contamination les plus critiques (BRGM, 2000). Le devenir de ces HAP est fonction des processus de volatilisation, de photo-oxydation, d'oxydation chimique, d'adsorption aux particules des sols, de lixiviation et de biodégradation (Björseth et al., 1979 ; Cerniglia, 1992 ; Mackay & Wania, 1995 ; Shuttleworth et Cerniglia, 1995 ; Johnsen et Karlson, 2007).

Wilcke (2000) a estimé à  $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$  la concentration en HAP dans les sols issus des processus naturels. Dans leurs travaux, Jones et al. (1989) estiment quant à eux, qu'un sol non contaminé présente des teneurs en HAP de l'ordre de 0,1 à  $55 \text{mg.kg}^{-1}$ . Dans les sols contaminés, les teneurs sont régulièrement supérieures à  $500 \text{mg.kg}^{-1}$  en fonction du type d'industrie ayant eu une activité sur le site (Juhasz et Naidu, 2000).

### III.3. Propriétés physico-chimiques

La connaissance des propriétés physico-chimiques des HAP permet de mieux prévoir leur répartition et leur impact potentiel sur les différents compartiments de l'environnement (air, eau, sol, sédiments et êtres vivants) (Blumer, 1976 ; Blumer et Youngblood, 1975).

### III.3.1. Structure

Les HAP sont constitués de cycles aromatiques accolés, ils sont classés en deux catégories : les « légers » à faible poids moléculaire, *i.e.* 2 à 3 cycles aromatiques, et les « lourds », à 4 cycles et plus (Cerniglia, 1992).

Ce sont des molécules non polaires dont les cycles sont arrangés de manière linéaire, angulaire ou en 'cluster' (Blumer, 1976 ; Bossert et Bartha, 1986). La stabilité électrochimique des HAP s'explique par la densité des électrons 'π' de part et d'autre des noyaux aromatiques, les rendant résistants aux attaques nucléophiles (Blumer et Youngblood, 1975 ; Blumer, 1976 ; Johnsen et al., 2005). Les molécules angulaires sont ainsi plus stables que les linéaires (Blumer, 1976 ; Bossert & Bartha, 1986 ; Johnsen et al., 2005). Les temps de demi-vie dans les sols et sédiments varient, par exemple, de 16 à 126 jours pour le phénanthrène (3 cycles), de 229 à 1400 jours pour le benzo(a)pyrène (5 cycles), Shuttleworth et Cerniglia (1995).

### III.3.2. Solubilité

Leur solubilité en milieu aqueux, bien que notable pour le naphthalène (31 mg.L<sup>-1</sup>, 2 cycles), décroît avec le nombre de cycles aromatiques (132 µg.L<sup>-1</sup> pour le pyrène à 4 cycles, 3 µg.L<sup>-1</sup> pour le benzo(a)pyrène à 5 cycles, Bossert et Bartha (1986).

### III.3.3. Tension de vapeur

La tension de vapeur permet de connaître la capacité d'un produit à rester en phase gazeuse ou à se vaporiser. Cette propriété est souvent inversement proportionnelle à la masse moléculaire (Bour, 2005). A partir de 10<sup>-5</sup> kPa, les composés sont considérés comme volatils. Les tensions de vapeur des HAP de deux à trois cycles indiquent que ces molécules sont volatiles.

### III.3.4. Constante d'Henry

La constante d'Henry ( $K_H$ ) représente le rapport entre la concentration des HAP dans l'air et dans l'eau à l'équilibre. Elle s'exprime comme suit (Bour, 2005) :

$$K_H = \frac{C_{air}}{C_{eau}} \quad (III.1)$$

### III.3.5. Coefficient de partage

Les coefficients de partage octanol/eau ( $\text{Log } K_{ow}$ ) traduit la répartition d'une molécule de soluté entre la phase lipophile (octanol) et la phase hydrophile (eau). Ce coefficient évalue l'hydrophobicité d'une molécule et son potentiel lipophile. Il permet de connaître la capacité de la molécule organique à s'accumuler dans les êtres vivants au niveau des tissus adipeux et des membranes phospholipidiques (Fu et al., 1994). Par sa détermination, il est possible d'estimer l'adsorption du composé au niveau des régions hydrophobes du sol (matière organique, cires, lipides, matières particulaires) qui se fait via des liaisons hydrophobes plus au moins stables, lui permettant de persister dans l'environnement. Le  $K_{ow}$  est déterminé à partir de l'équation (2) :

$$K_{ow} = \frac{C_{octanol}}{C_{eau}} \quad (\text{III.2})$$

Les  $\text{Log } K_{ow}$  des HAP sont relativement élevés, variant de 3,37 à 6,5 selon le nombre de noyaux aromatiques du composé, et indiquent ainsi la nécessité d'utiliser des solvants organiques ou des tensioactifs pour leur extraction du sol (Mackay et al., 1992).

### III.3.6. Coefficient de partage du carbone organique

Le coefficient de partage du carbone organique ( $K_{oc}$ ) représente la capacité des HAP à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment (Bour, 2005). Le  $K_{oc}$  peut être déterminé à partir du coefficient d'adsorption du sol,  $K_D$ , selon la relation (3):

$$K_D = f_{oc} \times K_{oc} \quad (\text{III.3})$$

Le coefficient de partage du carbone organique ( $K_{oc}$ ) indique la proportion des HAP à se lier à la matière organique du sol ou du sédiment.

Ces propriétés sont fortement corrélées à la masse molaire moléculaire du HAP considéré.

### III.3.7. Toxicité

La toxicité des HAP varie en fonction de la molécule considérée, du type d'exposition (aigue ou chronique), de l'organisme et des cellules cibles ainsi que des conditions environnementales (Fent, 2003). Trois mécanismes généraux ont été décrits : la narcose non polaire (ou toxicité de base) (Sverdrup et al., 2002; Saiz et al., 2009), l'activation biochimique (Fent, 2004; Lundstedt et al., 2007) et la toxicité photo-induite (photoactivation par les UV) (Botta et al., 2009 ;

Teranishi et al., 2010). La narcose non polaire résulte de l'absorption cutanée et/ou de l'ingestion de HAP provenant de l'eau interstitielle des sols et leur partage dans les lipides corporels ; elle constitue l'un des principaux modes de toxicité des HAP pour les invertébrés dans le sol directement exposés aux contaminants (Sverdrup et al., 2002). Les deux autres mécanismes (activation biochimique et toxicité photo-induite) sont impliqués dans la majorité des effets toxiques (génétoxicité, mutagénicité, cancérogénicité, tératogénicité, immunotoxicité et perturbation du système endocrinien) (Van de Wiele et al., 2004 ; Reynaud & Deschaux, 2006 ; Kanaly et Harayama, 2010).

Les HAP, molécules relativement simples et chimiquement stables, doivent souvent subir une activation biologique (métabolisation par des enzymes de détoxification cellulaire) ou physico-chimique (photo-oxydation) pour être transformés en métabolites réactifs. Ils acquièrent alors des propriétés électrophiles et peuvent exercer une toxicité directe sur les biomolécules (Miller & Ramos, 2001).

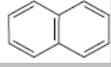
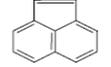
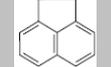
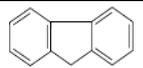
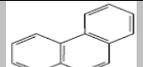
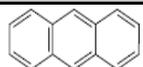
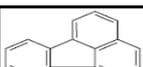
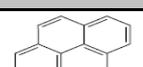
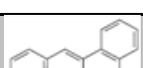
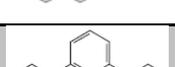
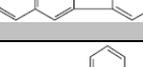
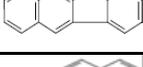
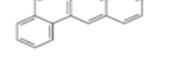
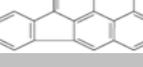
La toxicité des HAP varie selon la molécule, elle est proportionnelle au nombre de cycles, au poids moléculaire, et dépend de la linéarité de la molécule (une molécule non linéaire est moins stable et plus nocive cela est dû à l'hydrophobicité de certaines liaisons). De plus, une molécule à l'état pur est moins nocive que lorsqu'elle se trouve mélangée à d'autres molécules avec qui elle peut être synergique (Dabestani et al., 1999). Pour cette variation, le Centre International de Recherche contre le Cancer (IARC) a classé les HAP en trois groupes (Tableau III.3) :

- **Groupe 2A** : composé probablement cancérigène pour l'homme.
- **Groupe 2B** : composé pouvant être cancérigène pour l'homme.
- **Groupe 3** : composé inclassable quant à son effet cancérigène pour l'homme (effet possible mais pas assez étudié).

Certains HAP ne sont pas encore suffisamment étudiés pour permettre une évaluation de la toxicité.

La majorité des propriétés physico-chimiques, les formules, les sources ainsi que les données toxicologiques des seize HAP de la liste de l'US-EPA sont résumés dans les Tableaux III.2 et III.3.

**Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques et origine des HAP à 25°C (EPA, 1986 ; Mackay et al., 1992).**

HAP	Formule semi développée	Cycles	Formule brute	M (g/mol)	Origine
Naphtalène		2	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	128,2	Pétrolière
Acénaphtylène		3	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,2	-
Acénaphtène		3	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,2	Pétrolière
Fluorène		3	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,2	-
Phénanthrène		3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	-
Anthracène		3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	Pétrolière
Fluoranthène		4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	Mixte
Pyrène		4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	-
Benzo(a)anthracène		4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	-
Chrysène		4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	-
Benzo(b)fluoranthène		5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	Pyrolytique
Benzo(k)fluoranthène		5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	Pyrolytique
Benzo(a)pyrène		5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	Pyrolytique
Dibenzo(ah)anthracène		5	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278,4	-
Indéno(1,2,3,cd)pyrène		6	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,3	Pyrolytique
Benzo(ghi)pérylène		6	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub>	268,4	Pyrolytique

**Tableau III.3 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP établis comme polluants prioritaires par l'US-EPA (Keith & Telliard, 1979 ; Doyle et al., 2008).**

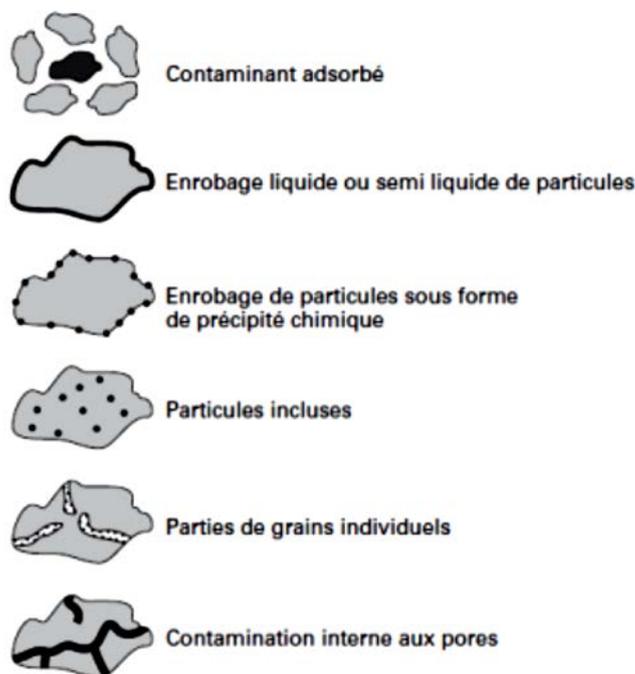
HAP	Solubilité ds l'eau (mg/L)	Log $K_{ow}$	$T_{vap}$ (Pa)	$t_{1/2vie}$ (j,a)	Toxicité
Naphtalène	31	3,4	10,5	16-48j	N.E
Acénaphthylène	3,9	4	4,14	N.E	N.E
Acénaphthène	3,8	3,9	1,52	N.E	N.E
Fluorène	1,9	4,2	0,715	32-60j	3
Phénanthrène	1,1	4,6	0,113	16-200j	3
Anthracène	0,05	4,5	0,0778	50j-1,3a	3
Fluoranthène	0,26	5,2	$8,72 \cdot 10^{-3}$	140j-1,2a	3
Pyrène	0,13	5,2	0,0119	210j-5,2a	3
Benzo(a) anthracène	0,01	5,9	$6,06 \cdot 10^{-4}$	102j-1,9a	2A
Chrysène	0,002	5,6	$8,4 \cdot 10^{-7}$	1-2,7a	3
Benzo(b)fluoranthène	0,002	5,8	$6,7 \cdot 10^{-5}$	N.E	2B
Benzo(k)fluoranthène	0,001	6,0	$4,12 \cdot 10^{-6}$	2,5-5,9a	2B
Benzo(a)pyrène	0,004	6,0	$2,13 \cdot 10^{-5}$	N.E	2A
Dibenzo(ah)anthracène	0,0006	6,8	$9,16 \cdot 10^{-8}$	361j-2,6a	2A
Indéno(1,2,3,cd)pyrène	0,062	6,6	$1,3 \cdot 10^{-8}$	1,6-2a	2B
Benzo(ghi)pérylène	0,0003	6,5	$2,25 \cdot 10^{-5}$	0,25-1,8a	3

A ce jour, huit composés de la famille des HAP sont classés cancérigènes de catégorie 2 par l'Union européenne : le benzo[a]pyrène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[j]fluoranthène, le benzo[a]anthracène, le benzo[b]fluoranthène (ou benzo[e]acéphenanthrylène), le benzo[e]pyrène, le chrysène et le dibenzo[a,h]anthracène. Ces HAP sont majoritairement retrouvés sous forme particulaire. A noter que le naphtalène, HAP majoritairement retrouvé sous forme gazeuse, est classé cancérigène de catégorie 3.

### III.3.8. Rétenion des HAP dans le sol et liaisons mises en jeu

Le sol étant un système triphasique complexe, la rétenion des HAP dans le sol peut se faire de plusieurs manières. Ainsi, des associations sol-contaminant sont possibles et différent entre elles

par la nature des liaisons qu'elles mettent en jeu. Il existe six principaux types d'association connus (Figure III.2) :



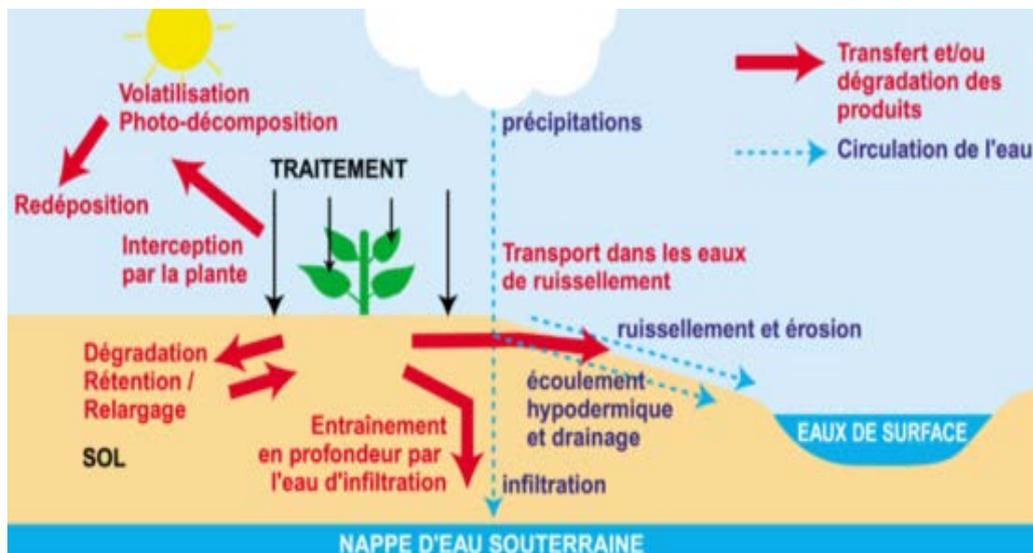
**Figure III.2 : Types d'association contaminant-sol (Minguet et Van Der Velpen, 2004).**

- **Contaminant adsorbé** lorsque le contaminant s'adsorbe sur la surface externe des particules du sol. Dans le cas des HAP, leur adsorption est plus importante sur les particules fines, et surtout sur la fraction organique. Le polluant est ici facilement extractible (Lutz, 2006).
- **Enrobage liquide ou semi-liquide** rencontré dans le cas de contaminants organiques liquides ou semi-liquides qui peuvent enrober les particules du sol.
- **Enrobage sous forme de précipité chimique** rencontré lorsque les contaminants, tels que les métaux, précipitent à partir de la solution et enrobent les particules du sol.
- **Particules incluses** rencontrées lorsque les contaminants forment des particules incluses dans la matrice du sol sans forcément être liées à ses particules. Dans le cas des HAP, ce phénomène d'inclusion peut être consécutif à l'adsorption. Il conduit à un rassemblement des molécules de HAP à l'intérieur du sol qui deviennent alors difficilement extractibles (Kottler et al., 2001).
- **Partie de grains individuels** lorsque la contamination touche un grain individuel ou une partie spécifique de la matrice.
- **Contamination interne aux pores** qui touche, dans ce cas, l'intérieur des pores et peut complètement les boucher si le contaminant est liquide.

Ainsi, la rétention des HAP dans le sol peut se faire de différentes manières, en mettant en jeu des liaisons plus ou moins fortes qui rendent l'extraction des contaminants plus ou moins difficile. Lorsque le contaminant est lié au sol par des liaisons fortes, la dégradation par les microorganismes est amoindrie, et le sol se comporte alors comme un réservoir inerte dans lequel les HAP se trouvent « piégés » (Lutz, 2006).

### III.3.9. Devenir des HAP dans le sol

Si les HAP peuvent être volatilisés (pour les HAP les plus légers comme le naphthalène) ou photo-oxydés, la persistance et le devenir des HAP dans les sols sont particulièrement liés à leur capacité de rétention vis-à-vis de la matrice du sol et à leur biodégradation potentielle par certains microorganismes (Barriuso et al., 1992). La figure III.3 illustre le devenir des HAP dans le sol.



**Figure III.3 : Devenir des HAP dans le sol (Barriuso et Koskinen, 1996).**

La biodisponibilité est directement liée à la rétention des HAP, le lien entre ces deux notions étant largement décrit dans la littérature (Hatzinger et Alexander, 1995; Weissenfels et al., 1992). Il est régi par des mécanismes complexes qui évoluent avec le temps. Or, si les HAP persistent dans les sols sous forme de résidus liés à la phase solide, ils sont difficilement accessibles aux microorganismes pour être dégradés et constituent un risque de pollution à long terme.

La faible accessibilité des polluants et leur protection par la matrice solide du sol sont des mécanismes aujourd'hui invoqués pour expliquer la persistance de ces polluants organiques dans les sols (Hatzinger et Alexander, 1995). Différentes études expliquent que la séquestration du polluant commence par des interactions avec les colloïdes du sol, plus particulièrement avec les régions

hydrophobes de la matière organique avec lesquelles ils peuvent former des liaisons plus au moins stables (Hatzinger et Alexander, 1995; Ncibi et al., 2007).

Au cours du temps, la molécule peut diffuser dans les micro-agrégats et devenir partiellement inaccessible, c'est la séquestration (Barnier, 2009 ; Vessigaud, 2007). Ce phénomène est communément appelé le vieillissement de la pollution.

Comme évoqué précédemment, des processus abiotiques tels que la volatilisation ou la photo-oxydation peuvent intervenir dans la dégradation des HAP (Douben, 2003). Cependant, elle peut aussi être réalisée de manière biotique par les microorganismes présents dans le sol. Les HAP sont dégradés soit directement en servant de source de carbone, soit indirectement par co-métabolisme. La biodégradation transforme un composé métabolisable en un composé plus simple, qui peut être plus ou moins toxique que le composé d'origine et peut aboutir à la formation finale de dioxyde de carbone (Peng et al., 2008).

Les HAP de faibles poids moléculaire peuvent être entièrement biodégradés, contrairement aux HAP de poids moléculaire plus élevé dont la biodégradation est plus difficile (Juhász et al., 2000). Les mécanismes de biodégradation peuvent être induits à la fois par des bactéries et par des champignons (Cerniglia, 1997 ; Juhász et al., 2000), dans des conditions aérobies ou anaérobies (Meckenstock et Mouttaki, 2011).

La biodégradation est réalisée par des microorganismes possédant des systèmes enzymatiques comme par exemple les dioxygénases, les monooxygénases ou les laccases (Liu et al., 1992). Ces enzymes induisent des réactions oxydatives, qui, par transfert d'électrons vont permettre la fission des différents cycles des HAP (Douben, 2003 ; Peng et al., 2008). Cependant, les processus de biodégradation dépendent fortement de l'accessibilité des polluants et des conditions du milieu (Douben, 2003). Dans certains cas, les plantes peuvent contribuer à dégrader ces polluants en stimulant l'activité biologique aux alentours de la rhizosphère (Binet et al., 2000 ; Corgié et al., 2003 ; Gan et al., 2009) ou en augmentant la disponibilité des polluants (production d'exsudats racinaires, de surfactants) (Gao et al., 2010 ; Ouvrard et al., 2006) vis-à-vis des microorganismes.

# Chapitre IV

## IV.1. Techniques de dépollution des sols

La dépollution des sols ou décontamination des sols consiste principalement à rendre le sol et le sous-sol d'une zone apte à un nouvel usage qu'il soit industriel, résidentiel voire, dans les cas extrêmes, apte à un retour à la nature ou à un usage agricole ou au moins à faire baisser la contamination en dessous d'un niveau maximum acceptable (IRSN, 2011).

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

- a. **Les procédés physiques** qui consistent en l'immobilisation ou en l'extraction du polluant du milieu contaminé.
- b. **Les procédés chimiques ou électrochimiques** qui utilisent les propriétés chimiques des polluants afin les rendre inertes (précipitation, etc.), les détruire (oxydation, ...etc.) ou les séparer du milieu pollué (surfactants, ...etc.).
- c. **Les procédés biologiques** qui utilisent l'action des micro-organismes (bactéries, champignons, ...etc.) et des plantes pour éliminer les polluants organiques ou minéraux, présents dans les sols, les boues, les sédiments ou les effluents liquides.
- d. **Les procédés thermiques** qui utilisent la chaleur pour détruire le polluant (incinération), l'isoler (désorption thermique), ou le rendre inerte (vitrification).

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux procédés chimiques et plus particulièrement aux procédés d'oxydation avancée pour le traitement des sols pollués par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

## IV.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)

### IV.2.1. Intérêt

Etant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement par certains produits récalcitrants comme les HAP, plusieurs techniques de traitement ont été développées. Parmi ces techniques, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) occupent une place de plus en plus importante.

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle, ce dernier pouvant être produit par différents procédés chimiques, photochimiques, biologiques, électrochimiques, ...etc.

L'oxydation est souvent présentée comme une alternative « propre » à l'épuration biologique, car elle n'est pas productrice de déchets. De plus, lorsqu'elle n'est pas suffisante pour

atteindre l'objectif recherché, elle permet souvent de rendre biodégradable ou de détoxifier l'effluent avant un éventuel traitement par voie biologique. Les POA sont généralement plus performants, bien que certains d'entre eux produisent également des sous-produits réfractaires et que la dépense énergétique et/ou en réactifs supplémentaires est souvent un frein à leur utilisation industrielle (Golich et Bahnemann, 1997).

#### IV.2.2. Définition

Les POA ont été définis par Glaze, dès 1987, comme les procédés de traitement d'eau fonctionnant à température et pression proches des conditions ambiantes et qui impliquent la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire (Glaze et al., 1987). Ces procédés initialement développés pour le traitement de l'eau, sont maintenant largement appliqués pour le traitement des sols pollués (Simonot et Croze, 2012).

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été l'objet de nombreuses études du fait de leur grande efficacité à dégrader les composés organiques récalcitrants. Ce sont des techniques émergentes et complémentaires capable de minéraliser complètement la pollution. Au cours de ces trois dernières décennies, de nombreux POA ont été étudiés pour éliminer des Produits Organiques Persistants (POP), à la fois à l'échelle de laboratoire incluant mécanismes et cinétiques, et à l'échelle pilote semi-industrielle (Mater et al., 2007).

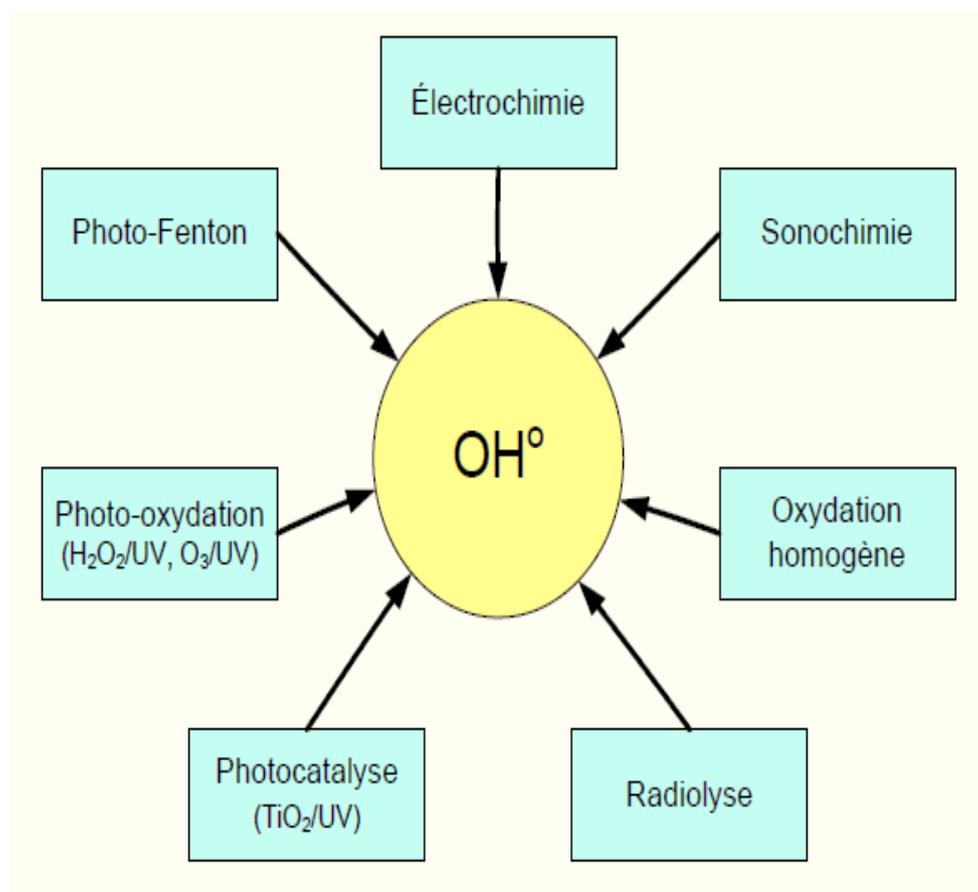
La souplesse d'utilisation des POA vient du fait qu'il y'a beaucoup de méthodes pour générer le radical hydroxyle de façon continue. En revanche, il faut prendre en compte le fait que certains de ces procédés font usage de quelques réactifs chers ;  $H_2O_2$  et/ou  $O_3$  (Andreozzi et al., 1999).

Les POA sont nombreux ; de façon générale, ils mettent en œuvre une activation chimique, photochimique, catalytique pour activer l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène et induire la formation de radicaux hydroxyles. Les POA peuvent être regroupés en six catégories (Zaviska et al., 2009) :

- a. les **procédés d'oxydation homogène** où les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, Ozone à pH élevé ou  $O_3/H_2O_2$ .
- b. la **photolyse homogène UV** qui emploie la photolyse UV de  $H_2O_2$  et/ou  $O_3$  en solution homogène pour générer les radicaux  $^{\circ}OH$ .

- c. la **photocatalyse hétérogène** où une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que  $\text{TiO}_2$ .
- d. la **radiolyse** où des espèces  $^{\circ}\text{OH}$ ,  $\text{H}^{\circ}$ ,  $\text{e}^{-}_{\text{aq}}$  sont produites par irradiation de forte énergie (rayon-  $\gamma$ ) des solutions à traiter.
- e. l'**oxydation électrochimique** pour laquelle les radicaux sont générés dans le milieu à partir des réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).
- f. la **sonolyse** qui utilise des ultrasons pour générer des radicaux libres ( $\text{HO}^{\circ}$ ,  $\text{HO}_2^{\circ}$  et  $\text{O}^{\circ}$ )

Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^{\circ}$ ) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement de la pollution par les HAP (Suty et al., 2003). La figure IV.1 présente les principaux procédés d'oxydation avancée mettant en jeu les radicaux hydroxyles.



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

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH de la solution, la température, ...etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des  $^{\circ}\text{OH}$  par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de  $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivement) (Staehelin et al., 1981). Ces constantes étant assez élevées, les carbonates et bicarbonates peuvent compromettre l'efficacité d'un POA donné par la consommation des radicaux  $^{\circ}\text{OH}$ .

Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés, car ils affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques.

### IV.2.3. Radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle est un oxydant très puissant (équation IV.1). C'est l'espèce ayant le pouvoir oxydant le plus élevé après le fluor (Tableau IV.1). Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux.



**Tableau IV.1 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques (Crini et Badot, 2007).**

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

Le principe des POA repose sur la génération des radicaux  $\text{HO}^{\circ}$  (Homlok et al, 2013). Ces radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie

biologique ou par des traitements chimiques conventionnels (Bauer, 1994 ; Rodriguez et al., 2002 ; Tiburtius et al., 2005 ; Zaviska et al., 2009). Ces composés réagissent avec les doubles liaisons -C-C- et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires (Gogate et Pandit, 2004 ; Zaviska et al., 2009).

### IV.2.3.1. Réactivité des radicaux hydroxyles

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

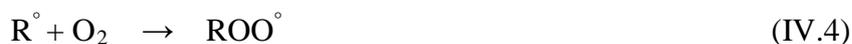


#### a. Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation)

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H :



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



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

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





### c. Transfert d'électrons (oxydo-réduction)

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



### IV.2.3.2. Cinétique de réaction avec les composés organiques

Dans les POA, la dégradation des polluants organiques résulte de processus radicalaires initiés par l'attaque du radical  $^\circ\text{OH}$  sur les molécules conduisant à la formation de radicaux organiques  $\text{R}^\circ$ .

Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels avant leur minéralisation en  $\text{CO}_2$ . La vitesse de l'étape initiale, correspondant à la réaction entre les radicaux  $^\circ\text{OH}$  et le substrat S, est décrite par une loi cinétique d'ordre 2 (équation IV.10).

$$V = -\frac{d[S]}{d[t]} = -\frac{d[^\circ\text{OH}]}{d[t]} = k_2[S][^\circ\text{OH}] \quad (\text{IV.10})$$

La valeur de la constante cinétique  $k_2$  de la réaction entre les radicaux  $^\circ\text{OH}$  et la plupart des substrats se situe généralement entre  $10^7$  et  $10^{10}$  ( $\text{mole}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ), en solution aqueuse (Haag et al., 1992). Elle dépend essentiellement de la nature du composé organique impliqué (influence de la structure aliphatique, aromatique, saturée ou insaturée, présence éventuelle de groupements activant ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ) ou désactivant ( $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$ )). Le tableau (VI.2) met en évidence l'effet du groupement fonctionnel -R dans le cas des dérivés du méthane : les valeurs de  $k_2$  varient de  $2,2 \cdot 10^7$   $\text{mole}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\text{R} = -\text{CN}$  à  $420 \cdot 10^7$   $\text{mole}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\text{R} = -\text{NH}_2$ . Dans le cas des substrats aromatiques, les  $k_2$  ont des valeurs de l'ordre de  $109 \cdot 10^{10}$   $\text{mole}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  (Buxton et al., 1988).

**Tableau IV.2 : Constantes cinétiques de réaction des radicaux HO<sup>°</sup> sur des composés aliphatiques dérivés du méthane CH<sub>3</sub>R (Buxton et al., 1988).**

Composé	R	K <sub>2</sub> (10 <sup>7</sup> mole <sup>-1</sup> .L.s <sup>-1</sup> )
Méthane	-H	11
Méthanol	-OH	97
Méthylamine	-NH <sub>2</sub>	420
Ion méthylammonium	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3,5
Diméthylammonium	-OCH <sub>3</sub>	100
Diméthyl ether	-COCH <sub>3</sub>	11
Acétone	-CN	22
Acétamile	-CONH <sub>2</sub>	19
Ion acétate	-COO <sup>-</sup>	9
Acide acétique	-COOH	1,6
acétaldéhyde	-CHO	76

En pratique, il faut également noter que les radicaux °OH peuvent être «consommés» par des ions bicarbonates présents dans les eaux à traiter ou par les réactifs utilisés pour sa génération tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et Fe<sup>2+</sup> (voir réactions ci-dessous) :



Ces réactions entrent en compétition avec l'oxydation des substrats et vont avoir une conséquence négative sur l'efficacité du traitement ainsi que sur les conditions mises en œuvre des POA et leur optimisation.

### IV.2.3.3. Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA

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

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

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$	Photo-Fenton (photocatalyse homogène)
$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$	Photocatalyse hétérogène
$\text{O}_3/\text{UV}$	Oxydation UV
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide et sonochimie

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

#### IV.2.4. Procédés d'ozonation

##### IV.2.4.1. Ozonation simple ( $\text{O}_3$ )

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



Cette réaction s'effectue selon le mécanisme suivant :



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

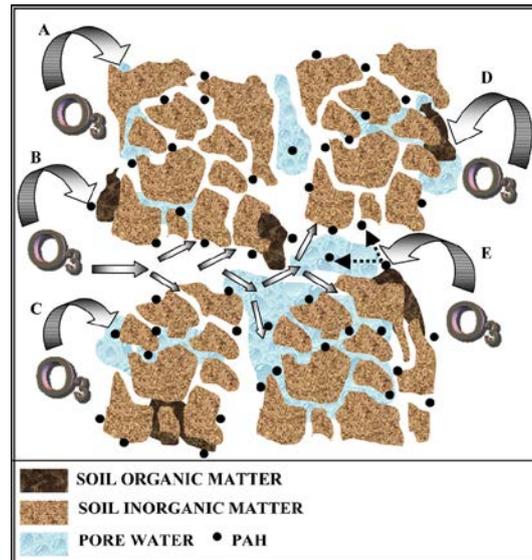
La présence d'oxydes métalliques dans le sol peut aider à la décomposition de l'ozone et promouvoir ainsi le nombre de radicaux hydroxyles augmentant ainsi le pouvoir oxydant de l'ozone.

L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes (Arapoglou et al., 2003) :

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

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

Dans le sol, la dégradation des polluants organiques récalcitrants (HAP) s'effectue selon les étapes suivantes (figure IV.3) :



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

- (A) Décomposition de l'ozone sur la fraction minérale du sol conduisant à la formation de radicaux libres  $^{\circ}\text{OH}$ ,
- (B) Attaque par l'ozone des HAP adsorbés sur la fraction organique,
- (C) Dissolution de l'ozone dans la phase l'eau des pores puis réaction avec les HAP,
- (D) Consommation d'une partie de l'ozone par la matière organique du sol ou bien par les polluants non hors HAP dans l'eau des pores,
- (E) Solubilisation ou désorption d'une partie des HAP due à la destruction de la matière organique du sol.

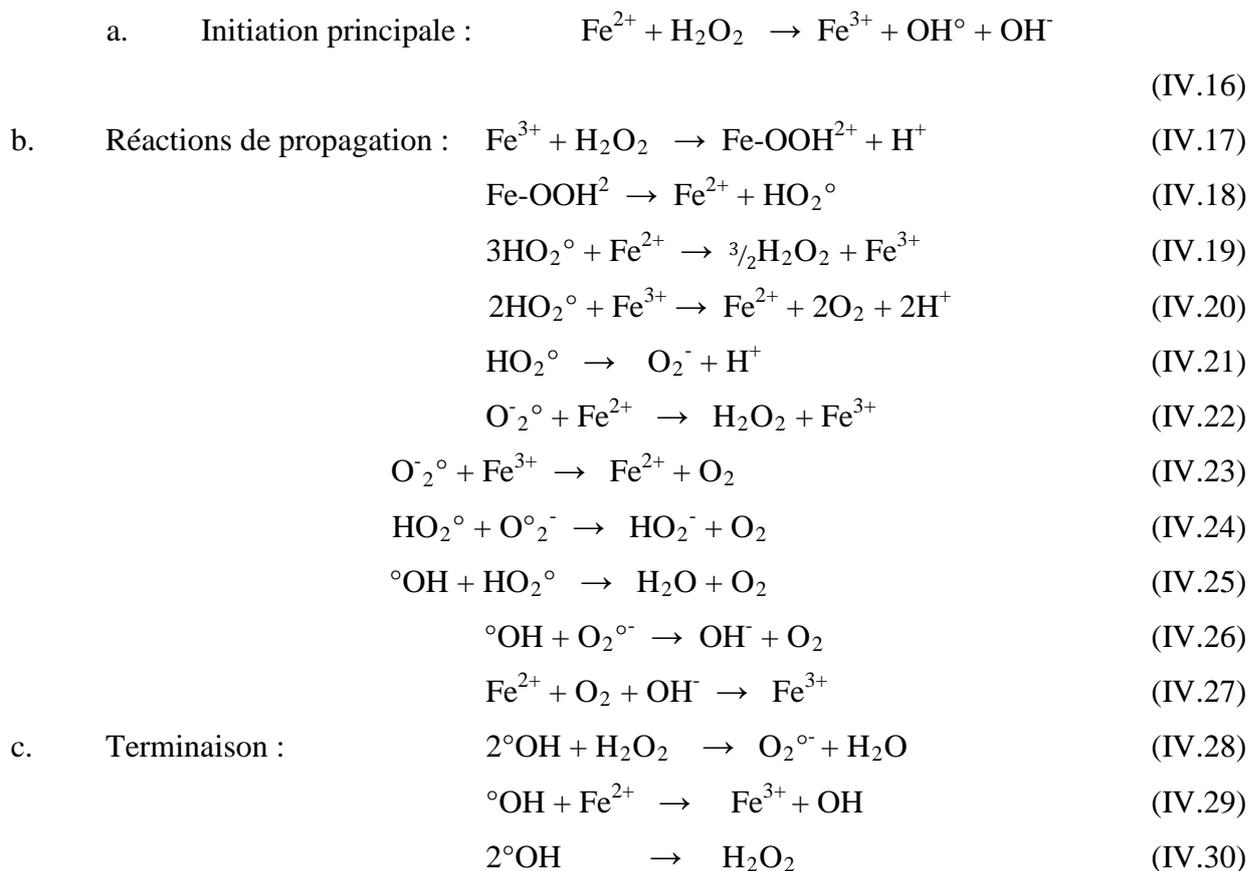
L'un des inconvénients de ce procédé de dépollution par ozonation est la destruction, par l'ozone, des microorganismes qui pourraient éventuellement participer à la biodégradation de ces polluants organiques (Javier Rivas, 2006)



### IV.2.5. Procédé Fenton

L'histoire de la chimie de Fenton a débuté en 1894 par une publication de Henry J. Fenton concernant l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux (Fenton, 1894). Il a constaté une augmentation significative du pouvoir oxydant de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  nommé « réactif de Fenton », était un oxydant puissant pour une large variété de composés organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques. En 1934, Haber et Weiss (1934) avaient constaté que l'oxydant actif généré par la réaction de Fenton était le radical hydroxyle  $^{\circ}\text{OH}$  (Crini et al., 2007).

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



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

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

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

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

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

Le procédé Fenton sera plus amplement détaillé : mécanisme, réactifs, conditions de mise en œuvre et synthèses des récents travaux de recherche sur le Fenton, dans le mémoire de Projets de Fins d'Etudes (Zaouia, 2014).

#### **IV.2.6. Procédés photochimiques**

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

##### **IV.2.6.1. Procédés photochimiques en phase homogène**

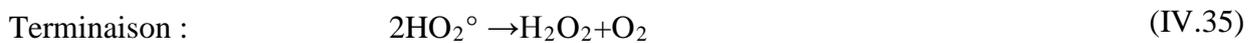
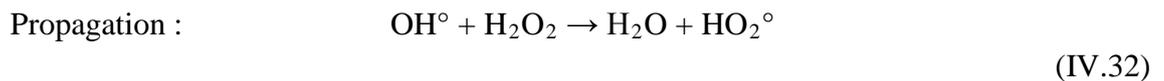
Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes (Zaviska, 2009) :

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

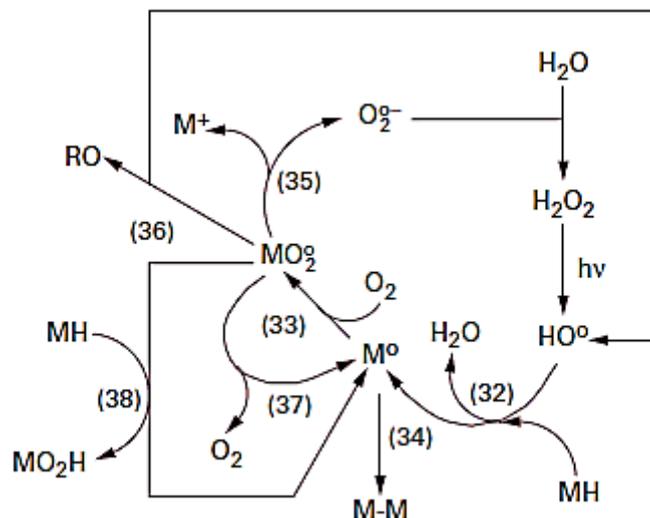
Les principaux procédés photochimiques en phase homogène sont le couplage  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$  et le photo-Fenton.

### II.2.6.1.1. Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le procédé de la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est intéressant car relativement peu coûteux comme le montrent ses nombreuses mises en œuvre à grande échelle. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV (Miller et al., 1988). Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent une coupure homolytique de la liaison O — O de la molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux °OH formés par photon absorbé, qui participent également par des réactions secondaires à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Legrini et al., 1993; Venkatadri et Peters, 1993) :



Le mécanisme de formation des radicaux libres par photolyse du peroxyde d'hydrogène est illustré par la figure IV.5.

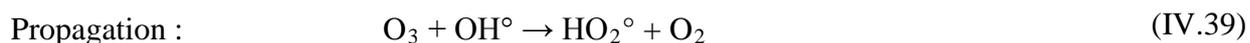
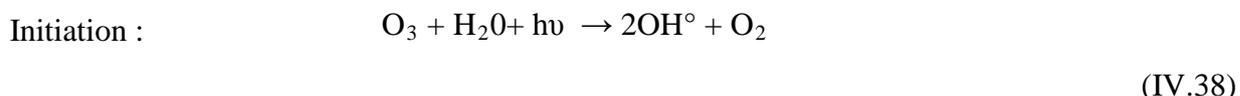


**Figure IV.5 : Mécanisme d'oxydation suivant le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (Legrini, 1993).**

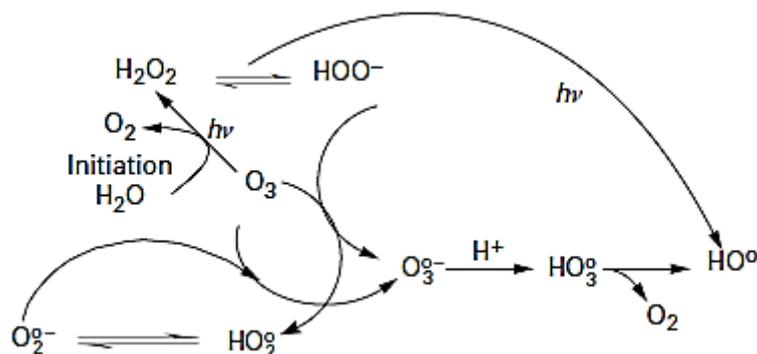
Cette production rapide de radicaux °OH permet d'initier des mécanismes radicalaires. Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques est donc l'oxydation par les radicaux °OH. La vitesse de production de ces radicaux libres dépend de plusieurs facteurs (Crissot, 1996) dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV). La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Ce phénomène s'explique par une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxyde. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène. Mais ce procédé est pénalisé par un très faible coefficient d'absorption de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\epsilon = 18,6 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), ce qui diminue son efficacité.

**IV.2.6.1.2. Photolyse de O<sub>3</sub>**

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



Le mécanisme d'oxydation par le couplage O<sub>3</sub>/UV est présenté sur la figure IV.6.



**Figure IV.6 : Mécanisme d'oxydation par le système  $O_3$  photochimique (Legrini, 1993).**

Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ( $\epsilon_{O_3} = 3600 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est largement supérieur à celui de  $H_2O_2$  (par exemple  $18.6 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 254 nm). Par conséquent, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations que la photolyse du peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une source UV à basse pression de mercure émettant à 254 nm.

L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées (Sauleda et Brillas, 2001). Ce type de couplage  $O_3/UV$  a été, le plus souvent, employé pour éliminer des composés organiques réfractaires et toxiques présents dans le sol tels que les composés organochlorés (Bhowmick et Semmens, 1994).

#### IV.2.6.1.3. Photo-peroxonation $O_3/H_2O_2/UV$

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz  $O_3$  dans la phase aqueuse du sol. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée.

#### IV.2.6.1.4. Photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres ( $^\bullet OH$ ) en stimulant la réduction du  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ . Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer (Javier Rivas, 2006).



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  (réaction plus lente). D'après la réaction ci-dessus, l'irradiation permet de régénérer plus facilement  $\text{Fe}^{2+}$  sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques (Sun et Pignatello, 1993).

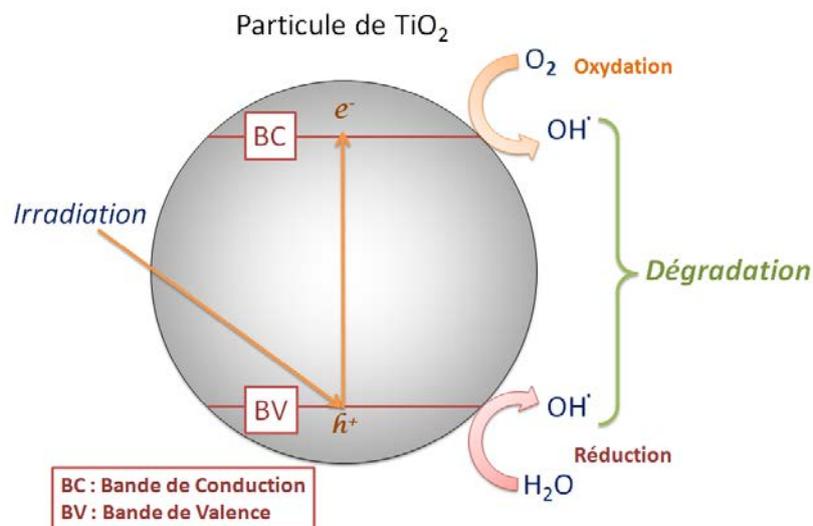
L'un des inconvénients de cette technique est l'apport en continue d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie est à prendre en compte. En outre, il s'en suit la génération de photo-produits parfois difficiles à identifier (Pignatello et al., 1995).

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

#### IV.2.6.2. Photocatalyse hétérogène ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur, qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC). Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface (Zaviska et al., 2009). Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytiques, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) semble particulièrement bien adapté au traitement des sols, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photocatalytique. Le principe de base peut être schématisé par la

figure IV.7.



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

De plus, il s'agit d'un des rares semi-conducteurs possédant un gap d'énergie pouvant être compatible à celui fourni par les photons solaires ( $E_{\text{TiO}} = 3,2\text{-}3,0\text{V}$ ), bien que la fraction d'énergie solaire absorbée soit de l'ordre de 6,0 % ( $\text{UV} < 380 \text{ nm}$ ). Suite à l'irradiation du semi-conducteur, les photo-trous formés peuvent oxyder directement le contaminant adsorbé ou alors oxyder les groupes hydroxyles à la surface de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}^{4+}\text{OH}$ ) pour former des radicaux hydroxyles ( $\text{Ti}^{4+}\text{OH}^{\cdot}$ ). La dégradation de polluants peut ainsi s'effectuer directement à la surface du semi-conducteur ou indirectement en interagissant avec des radicaux hydroxyles. L'oxydation indirecte par les radicaux libres reste la voie de dégradation prédominante. De plus, si du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone est ajouté dans le réacteur, l'irradiation pourra servir également à la photolyse de ces oxydants et, ainsi, produire plus de radicaux hydroxyles.

L'utilisation du catalyseur, lors du processus photocatalytique pour la décontamination des sols, peut s'effectuer sous forme dispersée. Présentant ainsi l'avantage d'une simplicité d'utilisation d'une surface spécifique importante. Il est à noter par ailleurs que lors du processus d'oxydation photochimique, les irradiations émises peuvent directement conduire à une transformation du polluant cible. Par exemple, l'hydrocarbure aromatique polycyclique (R) est d'abord photo-excité (IV.44), lequel pourra par la suite réagir avec l'oxygène dissous (IV.45) et conduire à la formation de sous-produits (IV.46).





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

#### IV.2.6.3. Procédés électrochimiques (Electro-Fenton)

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

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

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

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



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

Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton :



Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone (Brillas et al., 1996 ; Oturan et al. 2000). Une nappe de mercure a également été mise en œuvre dans certaines applications (Oturan et al., 1999 ; Ventura et al., 2002). En somme, les traitements électrochimiques constituent de nouvelles méthodes de traitement des sols qui sont encore en phase de développement. Néanmoins, ce procédé est une approche prometteuse pour la décontamination des sols pollués par des composés organiques récalcitrants comme les HAP (Mousset, 2013).

#### IV.2.6.4. Irradiation par les ultrasons (Sonolyse)

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation (Trabelsi et al., 1996). Les ultrasons peuvent produire des peroxydes dans la phase aqueuse du sol, et à haute fréquence, conduisent à la génération de radicaux libres ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{O}^\bullet$ ) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène. Ces radicaux vont permettre la dégradation des polluants organiques réfractaires (Riez et al., 1985).

La fréquence et l'amplitude des ondes ultrasonores générées par l'émetteur (sonde ultrasonore) sont des paramètres déterminants pour l'efficacité de dégradation des polluants. Les valeurs optimales de fréquence et d'amplitude, afin d'avoir la meilleure efficacité de traitement, dépendent des caractéristiques de la matrice à traiter (type de polluants, concentration, etc.) ainsi que des conditions opératoires (tonnage à traiter et temps de traitement) (Gogate et Pandit, 2004). Un des problèmes majeurs de la sonolyse est sa faible efficacité de dégradation. Toutefois, il a été rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de la photocatalyse et de l'électro-Fenton (Francony et Petrier, 1996; Ragaini et al., 2001; Oturan et al., 2008).

### IV.3. Tableau récapitulatif des POA pour la dépollution des sols

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

Le tableau IV.4 résume toutes les conditions générales d'application, avantages et limitations des procédés d'oxydation avancée.

**Tableau IV.4 : Conditions générales d'application, avantages et limitations des procédés d'oxydation avancée.**

Système oxydant	pH	Avantages	Limitations
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II)</b>	Acide	Mise en œuvre facile. Adapté aux composés phénolés. Addition de Cu(I) pour régénérer Fe(II).	pH acide favorable Catalyse homogène (fer en solution) par rapport à une catalyse hétérogène (préparation du catalyseur, temps de réaction long et passivation) $\Delta$ COT < 20 % Composés sans liaison CH réfractaires
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b>	Neutre	$\Delta$ COT élevé (80-90%)	Absorption H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> faible à 254 nm. Intensité d'irradiation. Formation de composés filtres. Alcalinité. Temps de réaction long. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /S élevé. Composés sans liaison CH réfractaires.
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II)/UV</b>	Acide	Irradiation visible possible H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /S réduit $\Delta$ COT élevé (75%)	Absorption H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> faible à 254 nm. Intensité d'irradiation. Formation de composés filtres. Pénétration des UV. Temps de réaction long. Réactivité peu exemplifiée
<b>O<sub>3</sub>/UV</b>	Neutre	Bande d'adsorption d'O <sub>3</sub> . Réactivité étendue. Temps de réaction plus court. Effet limité de l'alcalinité $\Delta$ COT élevé (90 %)	Transfert de l'ozone Intensité d'irradiation UV Réacteur Alcalinité Composés sans liaison CH réfractaires
<b>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Neutre	$\Delta$ COT élevé Réactivité très étendue Temps de contact court Biodégradabilité améliorée Activation métallique possible	Injection H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en continu selon O <sub>3</sub> consommé Transfert de l'ozone Alcalinité Composés sans liaison CH réfractaires
<b>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b>	Neutre	$\Delta$ COT élevé (> 90 %) Dégradation des composés organiques chlorés volatiles	Intensité d'irradiation Transfert de l'ozone Réacteur Réactivité peu exemplifiée
<b>Photochimie TiO<sub>2</sub>/UV</b>	Acide	Réactivité étendue Adapté aux composés chlorés Récupération du catalyseur facile Formation H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in situ Dopage métallique et traitement combiné O <sub>3</sub> pour une meilleure efficacité Irradiation solaire possible	pH Temps de réaction long Intensité d'irradiation Réacteur Activité liée aux propriétés de surface du semi-conducteur et à la concentration en O <sub>2</sub> dissous Catalyseur : suspension/lit fixe Pénétration de l'irradiation Peu de résultat sur $\Delta$ COT
<b>Électrochimie (anode SnO<sub>2</sub>)</b>		Mise en œuvre facile Adapté pour les composés aromatiques Combinaison avec sonochimie ou oxydant chimique et dopage pour une	Nature et géométrie de l'électrode Rendement en courant Temps de réaction long Réactivité peu exemplifiée

		meilleure efficacité	
<b>S</b> substrat organique. <b>[S]<sub>0</sub></b> concentration initiale en substrat S. <b>t</b> temps de réaction.			

# **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

---

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

La démarche fondamentale pour prévenir la pollution des sols consiste à comprendre les mécanismes de migration de ces polluants dans la matrice solide. Leurs propriétés physico-chimiques et les caractéristiques du milieu poreux sont les facteurs déterminants de cette migration.

A cet effet, le premier objectif de ce travail était de connaître le comportement de ces composés organiques dans le sol afin de mieux comprendre les risques encourus et la nécessité de mettre au point des techniques efficaces de traitement.

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

Le second objectif était donc de présenter une revue bibliographique sur les nouvelles techniques de remédiation des sols, à savoir : les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces procédés, initialement développés pour le traitement de l'eau, sont maintenant largement appliqués pour le traitement des sols pollués du fait de leur grande efficacité à dégrader les composés organiques récalcitrants (Simonot et Croze, 2012). Parmi ces POA, le procédé Fenton est l'un des plus performant pour le traitement des HAP. De plus, les réactifs qu'il utilise sont simples à manipuler et les produits d'oxydation qu'il génère sont sans danger pour l'environnement.

C'est dans ce contexte, que nous avons proposé d'appliquer le procédé Fenton pour le traitement d'un sol pollué par les HAP. Ce travail de recherche expérimentale fait l'objet de notre Projet de Fin d'études intitulé « décontamination des sols par oxydation avancée ».

# **Références bibliographiques**

ADEME, Dioxines et polluants organiques persistants : Quelles sources d'émissions ? Quels impacts « Comment maîtriser les rejets » Journées techniques 10 & 11 mars 2004, Paris - Recueil des interventions - Réf.4883

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., The oxidation of metol (N-methyl-p-aminophenol) in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis. *Water Research*, 34(2), 1999, p.463-472.

Arapoglou D. , Vlyssides A. , Israilides C. , Zorpas A. , Karlis P. Detoxification of methyl-parathion pesticide in aqueous solutions by electro-chemical oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3): 191-9, 2003.

Azuma, H., Toyota, M., Asakawa, Y. & Kawano, S. Naphthalene-a constituent of Magnolia flowers. *Phytochemistry*, 42(4), 1996, p.999-1004.

Barnier C. Evolution des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle. Thèse de doctorat en Sciences agronomiques, Nancy, 2009, 215p.

Barriuso, E. & Koskinen, W.C. Incorporating Nonextractable Atrazine Residues into Soil Size Fractions as a Function of Time. *Soil Sci.Soc. Am.J.* 60, 1996, p.150-157.

Barriuso, E. ; Baer, U. & Calvet, R. Dissolved Organic Matter and Adsorption-Desorption of Dimefuron, Atrazine and Carbetamide by Soils. *J. Environ. Qual.* 21(7), 1992, 1237-1249.

Bauer R. Applicability of solar irradiation for photochemical wastewater treatment. *Chemosphere*. 29, 1994, p.1225-1233.

Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 2007, p.128-134.

Behnajady M.A., Modirshahla N., Ghanbary F. A kinetic model for the decolorization of C.I Acid Yellow by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 2007, p.98-102.

Bhowmick, M. and Semmens, M.J., Ultraviolet photooxidation for the destruction of VOCS in air, *Water Res.*, 28, 1994, p.2407-2415.

Binet P., Portal J.M., Leyval C. Dissipation of 3-6-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass. *Soil Biology and Biochemistry*, 32, 2000, p. 2011-2017.

Björseth, A., Lunde, G. & Lindskog, A. Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 13(1), 1967, p.45-53.

Blumer M. (1961). Benzopyrenes in Soil. *Science*, 134(3477). 1961, p. 474-475

Blumer, M. & Youngblood, W. W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils and Recent Sediments. *Science*, 188(4183), 1975, p.53-55.

Blumer, M. Polycyclic aromatic compounds in nature. *Scientific America*, 234(3), 1976, p.35-45.

Bossert, I. D. & Bartha, R. Structure-biodegradability relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 37(1), 1986, p.490-495.

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.
- Botta, C., Di, G., Carole, Sabatier, A.-S. & De Méo, M. Effects of UVA and visible light on the photogenotoxicity of benzo[a]pyrene and pyrene. *Environmental Toxicology*, 24(5), 2009, p.492-505.
- Bouafia-Chergui, S., Oturan, N., Khalaf, H., Oturan, M. A., Parametric study on the effect of the ratios  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  and  $[H_2O_2]/[substrate]$  on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45 (2010), 622-629.
- Boudouch O. Etude de la dépollution des sols par extraction sous pression réduite. Thèse de doctorat. Lyon, INSA de Lyon, 2009.
- Brady N.C. et Weil R.R. The nature and properties of soils. (14th ed. revised) Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River, NJ.2008, 653 p
- Breivik K., A. Sweetman, J. Pacyna, K. Jones, Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach 1. Global production and consumption. *The Science of the Total Environment*, 2002, 290 81–198
- BRGM, MATE. Classeur Gestion des sites potentiellement pollués. Les guides relatifs au diagnostic approfondi et à l'évaluation détaillée des risques. Editions du BRGM, 2000.
- Bruand A. et Coquet Y. Les sols et le cycle de l'eau. In: "Sols et Environnement", Dunod, Paris, chap. 15, 2005, p.345-363.
- Bruand A., « constitution, structure et porosité des sols », université d'Orléans – Ecole supérieure de l'énergie et des matériaux, 1996.
- Burges A. "Micro-organisms in the soil" Hutchinson & Co. (Publishers), Ltd., Londres, 1958.
- Burgess, R. M., Ahrens, M. J. & Hickey, C. W. Geochemistry of PAHs in Aquatic Environments: Source, Persistence and Distribution. John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- 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.
- Calvet R. Le sol propriétés et fonctions, Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, France agricole DUNOD, 2003, 455 pages.
- Calvet R. Le sol Propriétés et fonctions, Tome 2 : Phénomènes physiques et chimiques, Applications agronomiques et environnementales. Éditions France Agricole, Dunod 2003.
- Cerniglia, C.E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation*, 3(2), 1992, p.351-368.
- Chen, J., Henderson, G., Grimm, C. C., Lloyd, S. W. & Laine, R. A. Termites fumigate their nests with naphthalene. *Nature*, 392(6676), 1998, p.558-559.
- Chossat J.C., la mesure de la conductivité hydraulique dans les sols : choix des méthodes, Tec & Doc Lavoisier, 2005, 720 pages.
- Colombano S., A. Saada, V. Guerin, P. Bataillard, G. Bellenfant, S. Beranger, D. Hube, C. Blanc, C. Zornig et I. Girardea, Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts-bénéfices, Rapport BRGM/RP, 2010, 399p.

Corgié S.C., Joner E.J., Leyval C. Rhizospheric degradation of phenanthrene is a function of proximity to roots. *Plant and Soil*, 257, 2003, 143-150.

Crini G. et Badot P.M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCHE-COMTÉ (Éditeur), Besançon, France, 2007, 353 p.

Crini, G., Peindy, H., Gilbert, F. and Robert. C. Removal of C.I. Basic Green (Malachite) from aqueous solutions by adsorption using cyclo dextrin-based adsorbent, kinetic and equilibrium studies. *Separate purificat. Technol.*53: 2007, p.97-110.

Crissot F., Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France, 1996, 152 p.

Crosnier J. Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales. Thèse de Doctorat ; Université CLAUDE BERNARD – Lyon-, 2003, p 282.

Dabestani, R. & Ivanov, I. N. A Compilation of Physical, Spectroscopic and Photophysical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Photochemistry and Photobiology*, 70(1), 1999, p.10-34.

Daisy, B. H., Strobel, G. A., Castillo, U., Ezra, D., Sears, J., Weaver, D. K. & Runyon, J. B. Naphthalene, an insect repellent, is produced by *Muscodor vitigenus*, a novel endophytic fungus. *Microbiology*, 148(11), 2002, p.3737-3741.

Dégremont. Memento. Technique de l'eau. 7ème Edition Dunod, Paris (France) ,2006.

Denier van der Gon, H., van het Bolscher, M., Visschedijk, A. & Zandveld, P. Emissions of persistent organic pollutants and eight candidate POPs from UNECE-Europe in 2000, 2010 and 2020 and the emission reduction resulting from the implementation of the UNECE POP protocol. *Atmospheric Environment*, 41(40), 2007, p.9245-9261.

Directive 1999/13/CE, Conseil Européen du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations, *Journal officiel n° L 085 du 29/03/1999*, p. 0001 - 0022

Doré (M.). – *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Éditions Tec. & Doc., Lavoisier, Cachan, Paris, 1989, 528 p.

Douben P.E.T., PAHs: An ecotoxicological perspective. *Ecological and environmental toxicology series*, Volume 4, 2003, 392 p.

Doyle, E., Muckian, L., Hickey, A. M. & Clipson, N. Microbial PAH Degradation. *Advances in Applied Microbiology*, 65, 2008, p. 27-66.

Duchaufour P., Pédologie, Sol, Végétation, Environnement abrégé, Masson, (1998), 5eme édition.  
Duparque A. et P. Rigalle, 2011. Composition des MO et turn over ; Rôles et fonctions des MO, actes du colloque « Gestion de l'état organique des sols », 27 janvier 2011, Agrotransfert.

Dutheil, C. Dépollution des sols par extraction sous pression réduite : étude de quelques paramètres. Thèse de doctorat. Lyon, INSA de Lyon, 2003, 242 pages.

- É Pili, Comprendre les transferts de contaminants dans le sol et protéger nos ressources en eau, Commissariat à l'énergie atomique, Paris, France, 2008.
- Edelahi M., 'Contribution à l'Etude de Dégradation in situ des Pesticides par Procédés d'Oxydation Avancés Faisant Intervenir le Fer. Application aux Herbicides Phénylurées', Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- Edwards, N. T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH's) in the Terrestrial Environment A Review. *Journal of Environmental Quality*, 12(4), 1983, p.427-441.
- Emilian Koller. Traitement des pollutions industrielles : eau, déchets, sol, boues. Edition Donud, 2004, 480p.
- Fent, K. Ecotoxicological effects at contaminated sites. *Toxicology*, 205(3), 2004, p.223-240.
- Fent, K. Ecotoxicological problems associated with contaminated sites. *Toxicology Letters*, 140-141, 2003, p.353-365.
- Fenton H.J.H, Oxidation of tartaric acid in presence of iron; *Chem. Soc*, 65, 1894, p.899-910.
- Fischer, U., Schulin, R., Keller, M., Stauffer, F. Experimental and numerical investigation of soil vapor extraction, *Water Resources Research*, 32 (12), 1996, p. 3413-3427.
- Francony, A., Petrier, C., Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 KHz and 500 KHz. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3, 1996, 77-82.
- Fu G., Kan A. T and Tomson M., Adsorption and desorption hysteresis of PAHs in surface sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13, 1994, p.1559-1567.
- Gan S., Lau E.V., Ng H.K. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, 172, 2009, p.532-549.
- Gao Y., Ren L., Gong S., Sun B., Zhang Y. Desorption of phenanthrene and pyrene in soil by root exudates. *Bioresource Technology*, 101, 2010, p.1159-1165.
- Glaze, W.H.; Kwang, J.W. & Chapin, D.H. Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering* 9, 1987, p.335-352.
- Gobat Jean Michel, Aragno Michel, Matthey Willy, le sol vivant: bases de pédologie, biologie des sols; volume 14 de gérer l'environnement, science & ingénierie de l'environnement, science de la terre ; editeur PPUR Presses polytechniques, 2010, 817 pages.
- 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.
- Grange D., S. Host, Gremy I. Les composés organiques volatils (COV)- Etats des lieux : définition, sources d'émissions, expositions, effets sur la santé, L'Observatoire régional de santé d'Ile-de-France, 2007, 127 p.
- Guettaia D. Elimination du bisphenol-a par des procédés d'oxydation avancée ; Université Abou Bakr Belkaid- Tlemcen- Faculté des sciences ; Département de chimie ; Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, 2010.
- Guggenberger, G., Pichler, M., Hartmann, R. & Zech, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest soils: Mineral horizons. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 159(6), 1996, p.565-573.

- Gulkaya, I., Surucu, G. A., Dilek, F. B., Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials B*, 136 (2006), 763-769.
- Haag W.R., C.C.D. Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005–1013.
- Hatzinger, P. B. et M. Alexander. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1995, p.537-45.
- Homlok R., Takacs E., Wojnarovits L. (2013). Degradation of organic molecules in advanced oxidation processes: Relation between chemical structure and degradability. *Chemosphere* 91,383-389; doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.11.073.
- INRA-Cemagref, Pesticides, agriculture et environnement- Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux, Rapport du 12 décembre 2005, 120p.
- IRSN, Gestion des sites potentiellement pollués par des substances radioactives, guide méthodologique de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, 2011, 97p.
- 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., Lemièrre B., Chiron S., Augustin F., Darmendrail D., Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Documents du BRGM 298, Editions BRGM, 2001.
- Johnsen, A. & Karlson, U. PAH Degradation Capacity of Soil Microbial Communities—Does It Depend on PAH Exposure & Microbial Ecology, *50(4)*, 2005, p. 488-495.
- Johnsen, A. R. & Karlson, U. Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76(3), 2007, p.533-43.
- Johnsen, A. R., Wick, L. Y. & Harms, H. (2005). Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, 133(1), 2005, p. 71-84.
- Jones K. C., Stratford J. A., Waterhouse K. S. and Vogt N. B. Organic contaminants in Welsh soil: polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 23, 1989, p.540-550.
- Juhasz A.L., Naidu R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 45, 2000, p. 57-88.
- Jurgens, A., Webber, A. C. & Gottsberger, G. Floral scent compounds of Amazonian Annonaceae species pollinated by small beetles and thrips. *Phytochemistry*, 55(6), 2000, p.551-8.
- Kanaly, R. A. & Harayama, S. Advances in the field of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation by bacteria. *Microbial Biotechnology*, 3(2), 2010, p.136-164.
- Keith L.H., Teilliard W.A. Priority pollutants. I-a perspective view. *Environmental Science and Technology*, 13(4), 1979, p.416-423.

- Kim, Y. H., Engesser, K. H. & Cerniglia, C. E. (2003). Two polycyclic aromatic hydrocarbon o-quinone reductases from a pyrene-degrading *Mycobacterium*. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 416(2), 209-17
- Kochany J, Maguire R.J. Sunlight photodegradation of metolachlor in water. *J. Agric. Food Chem.*, 42 (1994) 406-412.
- Kottler, B.D., White, J.C., Kelsey, J.W. Influence of soil moisture on the sequestration of organic compounds in soil. *Chemosphere* 42, 2001, p.893-898.
- Krutzler T., Bauer K., "Optimization of a photo-Fenton prototype reactor, *Chemosphere*", V.38, 1999, p.2517-2532.
- Kulik N., Goi A., Trapido M., Tuhkanen T., Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and biore- mediation in creosote contaminated soil, *J. Environ. Manage.* 78, 2006, p.382–391.
- Laurent F. Impact de l'oxydation chimique et de la refunctionalisation sur des paramètres physico-chimiques et biologiques de terres contaminées aux HAP ; Ecole Doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement Laboratoire des Interactions Microorganismes Minéraux Matière Organique dans les Sols Université de Lorraine-CNRS, 2012.
- Lawrence K., *Handbook of industrial and hazardous wastes treatment*. Chapter 14. 2010, p.519.
- Le Cofrec Y., *Sites et sols pollués ; Gestion des passifs environnementaux*, Collec. Techniques et Ingenierie, Ed. Dunod, 2011, 416p.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 1993, p.671–698.
- Legrini, O., Olivieros, E., Braun, A. M., 1993 Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.*, 93, 1993, p.671-698.
- Lemière B., Seguin J.J., Le Guern C., Guyonnet D., Baranger Ph., Darmendrail D., Conil P., Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. Applications dans un contexte d'Evaluation Détaillée des Risques pour les ressources en eau. BRGM/RP-50662-FR, 2001, 103p.
- Liao S., Donggen H., Yu D., Su Y., Yuan G., Preparation and characterization of ZnO/TiO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>/ZnO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst and their photocatalysis, *J. Potochemh. Photobiol. A: Chem*, 168, 2004, 1-13.
- Limousin J.M., Rambal S., Ourcival J.M., Rocheteau A., Joffre R. and Rodriguez-Cortina R.; Long-term transpiration change with rainfall decline in a Mediterranean *Quercus ilex* forest. *Global Change Biol*, 2009.
- Liu D., Maguire R.J., Pacepavicius G.J. Nagy E. Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic nitrogen heterocyclics. *Environmental Toxicology and Water Quality*, 7, 1992, p. 355-372
- Lutz S. Evaluation du risque de transfert des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques du sol vers le lait chez le ruminant laitier. Thèse de doctorat.Sciences agronomiques. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006, 184p.
- Ma, B., He, Y., Chen, H.-h., Xu, J.-m. & Rengel, Z. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the rhizosphere: Synthesis through meta-analysis. *Environmental Pollution*, 158(3), 2010, p.855-861.

Mackay D., Shiu W. Y., Ma K.C. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate organic chemicals. Volume I. Lewis Publishers. Chelsea, 1992, 697p.

Mackay, D. & Wania, F. Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models. *Science of The Total Environment*, 160-161, 1995, p.25-38.

Mater L., E.V.C. Rosa, J. Berto, A.X.R. Corrêa, P.R. Schwingel et C.M. Radetski, A simple methodology to evaluate influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup> concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, 2007, p.379–386.

Meckenstock R.U., Mouttaki H. Anaerobic degradation of non-substituted aromatic hydrocarbons. *Current Opinion in Biotechnology*, 22, 2011, p. 406-414.

Meijer S. N., W. A. Ockenden, A. Sweetman, K. Breivik, J. O. Grimalt, K.C. Jones, Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental Processes, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 667-672.

Merkle F.G. - Oxidation-reduction processes in soils. in : *Chemistry of the soil*. ed. by F.E. Bear. Reinhold Publ. Corporation, New York, 1955, p.200-218.

Michel R., *Le sol : interface dans l'environnement, ressources pour le développement*, Ed. Masson, Paris, 1996, p.260.

Miller, K. P. & Ramos, K. S. Impact of cellular metabolism on the biological effects of benzo[a]pyrene and related hydrocarbons. *Drug Metabolism Reviews*, 33(1), 2001, p.1-35.

Miller, R.M., Singer, G.M., Rosen, J.D., Bartha, R., Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene. *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (1988), 1724-1730.

Mills A., Le Hunte S. - An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1997, p.1-35.

Mirsal I. A. *Soil pollution : origin, monitoring et remediation ; 2<sup>ème</sup> édition*, Springer, Berlin, 2008, p.301.

Mousset E., *Integrated processes for removal of persistent organic pollutants: soil washing and electrochemical advanced oxidation processes combined to a possible biological post-treatment*, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, France, 2013, 271p.

Ncibi M.C., Mahjoub B., Gourdon R. Effects of aging on the extractability of naphthalene and phenanthrene from Mediterranean soils. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 2007, p.378-384.

OCDE (Organisation de Coopération et de Développement économiques), *Les incidences la production et de l'utilisation d'énergie sur l'environnement*, 1974.

Oturan M.A., Edelahe M.C., Oturan N., El Kacemi K., Aaron J.J., Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97, 2010, p.82-89.

Oturan M.A., J.J.Aaron, N.Oturan, J.Pinson, *Pestic. Sci.* 55, 1999, p.558-562.

Oturan, M.A., "an ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D", *J. Appl. Electrochem.*, V.30, 2000, p.477-478.

Ouvrard S., Lapole D., Morel J.L. Root exudates impact on phenanthrene availability. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 6, 2006, p.343-352.

Pagga U., Brown D., *Chemosphere* 15(4), 1986, p.479-491.

Paillard H., BRUNET R. et DORÉ M. Conditions optimales d'application du système oxydant ozone-peroxyde d'hydrogène. *Water Res.*, 22, 1988, p.91-103

Parag R. Gogate and Aniruddha B. Pandi. Sonophotocatalytic reactors for wastewater treatment: A critical review, 2004.

Parsons S., *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 2004, 356 p.

Peng R.H, Xiong A.S, Xue Y., Fu X.Y., Gao F., Zhao W., Tian Y.S., Yao Q.H. Microbial biodegradation of polyaromatic hydrocarbon. *FEMS Microbiological Reviev*x, 32, 2008, p.927-955.

Pignatello J. J., E. Oliveros, A. MacKay, *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*, *Crit. Rev. Envi.Sci. Technol.* 36, 2006, 1-84; Erratum, 37, 2007, 273-275.

Pignatello JJ ., Y .Sun .*Wat Res* 29 (1995) 837.

Ponnamperuma F.N., TIANCO E.M., LOY T. Redox Equilibria in flooded soils : 1. The iron hydroxides systems. *Soil. Sci.*, vol. 103, 6, 1967, p.374-382.

Ragaini, V., Selli, E., Bianchi, C. L., Pirola, C., Sono-photocatalytic egrdation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques. *Ultrasonics Sonochemistry*,8 , 2001, p.251-258.

Reynaud, S. & Deschaux, P. The effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the immune system of fish: A review. *Aquatic Toxicology*, 77(2), 2006, p.229-238.

Richter, H. & Howard, J. B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(4-6), 2000, p.565-608.

Riez P., D. Berdahl et C.L. Christman. Free radical generation by ultrasound in aquaous and nonaquaous solutions. *Environ. Health Perspect*, 64, 1985, p.233-252.

Riffaldi R., Levi-Minz R., Cardelli R., Palumbo S and S. Saviozzi, *Soil Biological Activities in Manitoring the Bioremediation of Diesel Oil-Contaminated Soil*. *Water, Air and Soil Pollution*, volume 170, Issue 1-4, February 2006, p.3-15.

Rodrigo D.M., Pollard A.G., 1962. - Chemistry of waterlogged soils. 1. Changes in oxidation reduction potentials in two soils on submergence, influence of pH and organic matter. *J. Sci. Food. Agric.*, vol. 13, 1, 1962, p.43-48.

- Rodriguez M., Timokhin V., Florian M., Contreras S., Gimenez J., Esplugas S., The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. *Catalysis*, 76, 2002, 291–300.
- Rohmer M., Vandecasteele J.P. Les hydrocarbures naturels dans l'environnement. In : Vandecasteele J-P. Microbiologie pétrolière vol 1. Technip, Paris, 2005, pp41-73.
- Ruellan A. et R. Poss, Les Sols pour l'avenir de la planète Terre, Ed. AFES (Association Française d'études des sols), 2008, 16p.
- Rupert, G., Bauer, R., Heisler, G., The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry Photobiology A*, 73 (1993), 75-78.
- Saiz, E., Movilla, J., Yebra, L., Barata, C. & Calbet, A. Lethal and sublethal effects of naphthalene and 1,2-dimethylnaphthalene on naupliar and adult stages of the marine cyclopoid copepod *Oithona davisae*. *Environmental Pollution*, 157(4), 2009, p.1219-1226.
- Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Simon, E., Garcia-Ochoa, F., Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pre-treatment: Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007), 595-601.
- Sarria Muñoz V.-M., Pulgarin C. (Dir.). Coupled advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment. EPFL, Lausanne, 2003.
- Sauleda R., Brillas E., Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup> and UVA light. *Applied Catalysis B. Environmental* 29 (2001) p.135-145.
- Scott, M. A., Hickey, W. J., Harris, R. F., Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product qualification. *Environmental Sciences & Technology*, 29 (1995), 2083-2089.
- Sharma, H., Reddy, K. Geoenvironmental engineering: site remediation, waste contaminant, and emerging waste technologies. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004.
- Shuttleworth, K. L. & Cerniglia, C. E. (1995). Environmental aspects of PAH biodegradation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 54(1-3), 291-302.
- Simonot M. O. et V. Croze, Traitement des sols et nappes par oxydation chimique in situ, Techniques de l'ingénieur, réf. J3983, 2012.
- Sims, R. C. & Overcash, M. R. Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Residue Reviews* (68), 1983, p.1-68.
- Sirven Jean Baptiste. Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), Thèse de doctorat ; Université Bordeaux, septembre 2006.
- SIUTA (J.), 1967. - Gleying as an indicator of the water and air regime of the soil. *Soviet Soil Sci.*, no 3, 1967, p.356-363.
- Soltner D., Les bases de la production végétale tome 2 : le sol, le climat, la plante ; météorologie, pédologie, bioclimatologie, 6<sup>ème</sup> édition Saintes-Gemmes-sur-Loire : Sciences et techniques agricoles, 1992, 320p.
- Sposito Garrison, The surface chemistry of soils, Oxford University Press, 1984, 234 pages.

Staehelin T., Durrer B., Schmidt J., Takacs B., Stocker J., Miggiano V., Stahli C., Rubinstein M., Levy W. P., Hershberg R. D. & Pestka S. Production of hybridomas secreting monoclonal antibodies to the human leukocyte interferons. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 78, 1981, p.1848-1852.

Stumm, W., Morgan J. J., *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J. Wiley & sons, 1981.

Sun Y. et J.J. Pignatello, Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 304-310.

Suty H., C. De Traversay et M. Coste. Application of advanced oxidation processes: Present and future, *Proceeding of the 3rd Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, 18 au 22 mai 2003, Goslar, Allemagne, 2003, 8p.

Sverdrup, L. E., Ekelund, F., Krogh, P. H., Nielsen, T. & Johnsen, K. Soil microbial toxicity of eight polycyclic aromatic compounds: effects on nitrification, the genetic diversity of bacteria, and the total number of protozoans. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(8), 2002, p.1644-50.

Takai Y., Koyama T., Kamura T., 1963. - Microbial metabolism in reduction process of paddy soils (Part 2 et 3). *Soil Sci. and Plant Nutr.*, vol. 9, pp. 176-180 et pp. 207-211.

Tanaka Takehiko & Morino Yonezo, Coriolis interaction and anharmonic potential function of ozone from the microwave spectra in the excited vibrational states, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 33, 1970, p.538-551

Teranishi, M., Toyooka, T., Ohura, T., Masuda, S. & Ibuki, Y. Benzo[a]pyrene exposed to solar-simulated light inhibits apoptosis and augments carcinogenicity. *Chemico-Biological Interactions*, 185(1), 2010, p.4-11.

Thiele, S. & Brümmer, G. W. Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions. *Soil Biology and Biochemistry*, 34(5), 2002, p.733-735.

Tiburtius E.R.L., Peralta-Zamora P., Emmel A. (2005). Treatment of gasoline contaminated waters by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 2005.

Trabelsi F., , H. Ait-Lyazid, B. Ratsimba, A.M. Wilhem, H. Delmas, P.L. Fabre et J. Berlan, Oxidation of phenol in wastewater by sonoelectrochemistry. *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51, p.1857-1865.

Tremel-Schaub A., I. Feix, *Sols et transferts : Contamination des sols – transferts des sols vers les plantes*, Edp Science, 2005, 413p.

U.S. EPA. SWA46. Vol. 2, 3rd ed. Washington, D.C., OSWER, U.S. Environmental Protection Agency, 1986.

Van Craeynest K., Van Langenhove H., et R.M. Stuetz, *AOPs for VOCs and odour treatment*. Ed. Parson, IWA Publishing, London, 2004, 356 p.

Van de Wiele, T., Vanhaecke, L., Boeckaert, C., Peru, K., Headley, J., Verstraete, W. & Siciliano, S. Human Colon Microbiota Transform Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Estrogenic Metabolites. *Environmental Health Perspectives*, 113(1), 2004.

Vatan André, *Manuel de sédimentologie*, Editions Technip-Paris, 1967, 401 pages.

Venkatadri, R. & Peters, R.W. Chemical oxidation technologies : ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Hazard. Waste Hazard. Materials*, 10, 1993, p.107-149.

Venkatesan, M. I. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments-a review. *Marine Chemistry*, 25(1), 1988, p.1-27

Verschueren, K. *Handbook of environmental data on organic chemicals*. Amsterdam, Pays Bas : Van Nostrand Reinhold. 1996, 2064 pages.

Vessigaud Sandrine. Remobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le vieillissement du fluoranthène, Thèse de doctorat ; Institut National Polytechnique de Lorraine, février 2007.

Wan N. S., Gu J. D., Yan Y., Degradation of p-nitrophenol by *Achromobacter xylosoxidans* Ns isolated from wetland sediment, *International Biodeterioration & Biodegradation* 59 (2007) 90-96.

Wauquier J.P. Pétrole brut : produits pétroliers schéma de fabrication. Edition Technip, Paris, 1994.

Weissenfels, W.D. ; Klewer, H.J. & Langhoff, J. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by Soil Particles : Influence on Biodegradability and Biototoxicity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 36, 1992, p.689-696.

Whitaker S., Flow in porous media: A theoretical Derivation of darcy's law. *Transport in Porous Media*, 1986, p.3-25.

Wilcke, W., Krauss, M. & Amelung, W. Carbon isotope signature of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): evidence for different sources in tropical and temperate environments & *Environmental Science & Technology*, 36(16), 2002, p.3530-5.

Wilcke, W., Krauss, M., Lilienfein, J. & Amelung, W. Polycyclic aromatic hydrocarbon storage in a typical Cerrado of the Brazilian savanna. *Journal of Environmental Quality*, 33(3), 2004, p.946-55.

Wolfgang, W. SYNOPSIS Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil - a Review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163(3), 2000, p.229-248.

Wolfgang, W., Martin, K., Gabriela, B., Caron & íková. Persistent organic pollutant concentrations in air- and freeze-dried compared to field-fresh extracted soil samples of an eastern Slovak deposition gradient. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(1), 2003, p.93-101.

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.

Yaron Bruno, Calvet Raoul, Prost René ; Soil pollution : processes and dynamics ; Editeur Springer, 1996, 313 pages.

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

Zaouia S., Traitement par oxydation avancée de sol pollué par les HAP, Projet de Fin d'Etudes. Génie Chimique. Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 2014, p.62.