

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



**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

**Département de Génie de l'Environnement**

**LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT**

**Mémoire de projet de fin d'études**

**En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement**

**Thème**

**Remédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures par  
oxydation chimique**

**BELHACHEMI Mohamed**

**BIAA Walid**

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

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

**Composition du Jury :**

**Président de jury : Mr R. KERBACHI**

**Examinateur : Mr A. NAMANE**

**Promotrice : M<sup>lle</sup> J. ARRAR**

**Co-promotrice : M<sup>lle</sup> F. KIES**

**Professeur, ENP**

**Maitre de conférences A, ENP**

**Maitre de conférences A, ENP**

**Maitre de conférences B, ENP**

**ENP(2016)**

## ملخص:

تلوث التربة بالمحروقات هي مشكلة بيئية ذلك لتلوثها للتربة والمياه الجوفية وتأثيرها على الحيوانات، النباتات و صحة الإنسان. في اطار معالجة التربة لملوثة بالمركبات العضوية، هذا العمل المتواضع يدرس جدوى معالجة التربة الملوثة بالنفط (3%) بالاكسدة الكيميائية داخل مفاعلات ذات حجم صغير في حالة صلبة في ظل ظروف غير حيوية. عدة تجارب أجريت لاختيار المؤكسد المناسب و تحديد الكميات اللازمة لمعالجة التربة الملوثة. قمنا باستعمال برمنجنات البوتاسيوم و كبريتات الصوديوم بجرعات مختلفة ما بين 2 و 30%. العوامل المتبعة هي درجة الحموضة، الرطوبة، التراكيز المتبقية من الهيدروكربونات و المؤكسد. لهذا توصلنا إلى معدلات إزالة الهيدروكربونات لمختلف الجرعات من المؤكسد، وسرعة إزالة الهيدروكربونات لتمثيل حركية الاكسدة بواسطة برمنجنات البوتاسيوم و كبريتات الصوديوم. نتائج التجارب أثبتت جدوى العلاج، مردود العلاج محصور بين 33 و 96%. وتم الحصول على أفضل النتائج في حالة الأكسدة مع البرمنجنات مع حد أقصى للإزالة ب 96%.

**الكلمات المفتاحية:** معالجة التربة، الهيدروكربونات، انحلال، الأكسدة الكيميائية، مؤكسد

## Abstract:

Soil contamination by petroleum hydrocarbons is a widespread problem in the environment because of soil and groundwater pollution and its impact on the flora, the fauna and the human health. As part of the remediation of contaminated soils with organic compounds, this work studies the feasibility of a chemical oxidation treatment of polluted soil by petroleum products (3%) in solid phase micro-reactors under abiotic conditions. Tests were conducted to select the most appropriate oxidant and to determine the quantities to be implemented for the treatment of the soil studied. Oxidants used are potassium permanganate and sodium persulfate at different amounts comprised between 20 and 30%. The tracking parameters are pH, moisture, the residual contents of total hydrocarbons (TPH) and those of oxidant. For this purpose, the removal yields for different amounts of oxidant and the removal velocities of TPH were determined in order to model the kinetics of oxidation by potassium permanganate and sodium persulfate. The results show the feasibility of the treatment; the yields are between 33 and 96%. The best results are obtained in the case of the oxidation with potassium permanganate with a maximum degradation rate of 96% of hydrocarbons.

**Keywords:** soil remediation, hydrocarbons, degradation, chemical oxidation, oxidants.

## Résumé :

La contamination des sols par les hydrocarbures pétroliers constitue un problème environnemental du fait de la pollution des sous-sols et des eaux souterraines et de son impact sur la faune, la flore et la santé humaine. Dans le cadre de la remédiation des sols contaminés par des composés organiques ; ce modeste travail étudie la faisabilité d'un traitement par oxydation chimique d'un sol pollué par des produits pétroliers (3%) dans des microréacteurs en phase solide sous des conditions abiotiques. Des essais pour sélectionner l'oxydant le plus adapté et pour déterminer les quantités à mettre en œuvre pour le traitement du sol étudié ont été réalisés. Les oxydants utilisés sont le permanganate de potassium et le persulfate de sodium à différentes doses entre 2 et 30%. Les paramètres de suivi sont le pH, l'humidité, les teneurs résiduelles en hydrocarbures totaux (TPH) et en oxydant. A cet effet, nous avons déterminé les taux d'enlèvement des TPH pour les différentes doses d'oxydant et les vitesses d'enlèvement des TPH pour modéliser les cinétiques d'oxydation par le permanganate de potassium et le persulfate de sodium. Les résultats d'essais mettent en évidence la faisabilité du traitement, les rendements sont compris entre 33 et 96%. Les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas de l'oxydation par le permanganate avec un taux maximal de dégradation de 96% des hydrocarbures.

**Mots clés :** remédiation des sols, hydrocarbures, dégradation, oxydation chimique, oxydants.

## *Dédicaces*

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

*Que dieu tout puissant vous garde pour moi.*

*A mon frère Fayçal et ma petite sœur Romaiissa ;*

*A toute ma famille,*

*A tous mes amis,*

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

*Mohamed*

## *Dédicaces*

*Je remercie DIEU le tout puissant, auquel je m'accroche pour tout travail que J'accomplis*

*Aux deux êtres qui me sont les plus chers au monde, mes parents, ma mère qui m'a toujours soutenue, et mon père qui a tout fait pour que je ne manque de rien,*

*Que Dieu vous protège*

*Merci pour votre éducation*

*A mon frère: Aymen, et mes sœurs : Houria, Naima, Chahra et Fatima*

*A mes amis*

*A toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à ce travail.*

*Walid*

*Nous remercions tout d'abord ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage de surmonter les moments les plus difficiles de notre vie et la volonté de mener à terme ce travail.*

## *Remerciements*

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

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

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

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

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

*Nos remerciements s'adressent aussi à Melle Ouriach Hadjer, doctorante au niveau du département, les techniciens de laboratoire ; Mhamdi, Rédha et Hichem.*

*On ne saurait terminer, sans oublier de remercier nos parents, nos frères, nos sœurs, nos amis et tous ceux qui nous ont encouragé et supporté tout au long de ce travail.*

# Sommaire

Listes des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Nomenclature	
Introduction.....	13
Partie I : Etude bibliographique	
1.1. Généralités sur le sol.....	15
1.1.1. Composition du sol.....	15
1.1.1.1. Matière organique.....	15
1.1.1.2. Matière minérale.....	15
1.1.1.3. Phase liquide.....	16
1.1.1.4. Phase gazeuse.....	16
1.1.2. Paramètres descriptifs.....	16
1.1.2.1. Texture et Structure.....	16
1.1.2.2. Porosité.....	17
1.1.2.3. Perméabilité.....	17
1.1.2.4. Teneur en eau.....	17
1.1.2.5. pH du sol.....	17
1.1.2.6. Pouvoir tampon.....	17
1.1.2.7. Potentiel d'oxydoréduction.....	18
1.2. Pollution des sols.....	18
1.2.1. Polluants organiques du sol.....	18
1.2.1.1. Hydrocarbures.....	18
1.2.1.2. Polluants organiques persistants.....	19
1.2.1.3. Gasoil.....	19
1.2.2. Procédés de traitement des sols.....	19
1.3. Procédés d'oxydation chimique.....	21
1.3.1. Procédés d'oxydation avancée.....	21
1.3.1.1. Procédés Fenton.....	21
1.3.1.1.1. Traitement par Fenton conventionnel et modifié.....	22
1.3.1.1.2. Traitement par Fenton like.....	23
1.3.1.2. Traitement Photo-Fenton.....	24
1.3.2. Oxydation chimique par les oxydants usuels.....	24
1.3.2.1. Généralités.....	24
1.3.2.2. Principe.....	25

1.3.2.3. Oxydants usuels.....	27
1.3.2.3.1. Permanganate.....	27
1.3.2.3.2. Persulfate.....	29
1.3.2.3.3. L'ozone.....	30
2.1. Caractérisation du sol.....	34
2.1.1. Analyse granulométrique.....	34
2.1.2. Texture.....	34
2.1.3. Masse volumique et Porosité.....	34
2.1.4. Perméabilité.....	35
2.1.5. Taux d'humidité.....	36
2.1.6. Matière organique totale.....	36
2.1.7. Carbone organique.....	37
2.1.8. Mesure de pH.....	37
2.2. Extraction des hydrocarbures.....	37
2.3. Dosage d'oxydant résiduel.....	37
3.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol.....	39
3.2. Traitement du sol.....	40
3.2.1. Oxydation par le permanganate de potassium.....	42
3.2.1.1. pH.....	42
3.2.1.2. Taux d'humidité.....	42
3.2.1.3. Enlèvement des hydrocarbures du sol.....	43
3.2.2. Oxydation par le persulfate de sodium.....	47
3.2.2.1. pH.....	47
3.2.2.2. Taux d'humidité.....	47
3.2.2.3. Enlèvement des hydrocarbures.....	48
3.2.3. Cinétique de dégradation des TPH.....	51
3.2.3.1. Oxydation par le permanganate.....	52
3.2.3.2. Oxydation par le persulfate.....	55
3.2.4. Comparaison entre les deux oxydants.....	58
Conclusion.....	61
Références bibliographiques.....	64
Annexes.....	71

## *Liste des tableaux*

Tableau 1.1 : Différentes techniques de réhabilitation des sols .....	20
Tableau 1.2 : Potentiels standards d'oxydoréduction des oxydants résiduels .....	25
Tableau 1.3 : Efficacité des oxydants usuels vis-à-vis des principaux polluants organiques..	26
Tableau 1.4 : Demande en permanganate pour la minéralisation .....	29
Tableau 1.5 : travaux récents de décontamination des sols pollués par oxydation chimique...	32
Tableau 3.1 : Caractéristiques Physico-chimiques du sol.....	40
Tableau 3.2 : Constantes cinétiques d'oxydation des hydrocarbures totaux par le permanganat.....	53
Tableau 3.3 : Constantes cinétiques d'oxydation des hydrocarbures totaux par le persulfate.....	56



## *Liste des figures*

Figure II.1 : Triangle des textures.....	34
Figure II.2 : Schéma de principe d'un perméamétrie à charge constante.....	36
Figure III.1 : Evolution de pH au cours du temps avec la dose de permanganate.....	42
Figure III.2 : Evolution temporelle de l'humidité du sol dans le cas de permanganate.....	43
Figure III.3 : Evolution de l'oxydation de TPH par le permanganate.....	44
Figure III.4 : Evolution du rendement d'élimination au cours du temps.....	45
Figure III.5 : Comparaison des différents rendements dans le cas de permanganate la première semaine.....	46
Figure III.6 : Comparaison des différents rendements dans le cas du permanganate après la première semaine de traitement.....	47
Figure III.7 : Evolution du pH au cours du temps pour les différentes doses de persulfate.....	48
Figure III.8 : Evolution temporelle de l'humidité du sol dans le cas de persulfate.....	49
Figure III.9 : Evolution des TPH du sol, oxydé par le persulfate.....	50
Figure III.10 : Rendement d'élimination des TPH du sol par le persulfate.....	51
Figure III.11 : Comparaison entre les rendements des différentes doses.....	52
Figure III.12 : Evolution temporelle de la consommation de permanganate pour les différents systèmes.....	54
Figure III.13 : Comparaison des vitesses de dégradation expérimentale et théorique dans le cas de permanganate .....	55
Figure III.14 : Evolution temporelle de persulfate consommé au cours du temps pour les différents systèmes.....	56
Figure III.15 : Comparaison des vitesses de dégradation expérimentale et théorique pour le modèle 1 dans le cas de persulfate .....	57
Figure III.16 : Comparaison des vitesses de dégradation expérimentale et théorique pour le modèle 2 dans le cas de persulfate .....	57
Figure III.17 : Comparaison des vitesses de dégradation expérimentale et théorique pour le modèle 3 dans le cas de persulfate .....	57
Figure III.18 : Comparaison des vitesses de dégradation expérimentale et théorique pour le modèle 4 dans le cas de persulfate.....	58
Figure III.19 : Comparaison entre les deux oxydants pour une dose de 20%.....	59

## *Liste des abréviations*

AC : agent chélates.

BPC : biphényles polychlorés.

BTEX: benzène, toluène, éthyl-benzène et xylène.

COV : Composés organiques volatiles.

EDTA : Acide éthylène diamine tétra-acétique.

EPA : Agence de protection de l'environnement.

FM : Fenton modifié.

HAP: Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

MTBE : Méthyle tertio-butyle éther.

POA : Procédés d'oxydation avancée.

POP : Polluants organiques persistants.

TPH : Hydrocarbures totaux

## *Nomenclature*

$\lambda$  : Longueur d'onde.....(nm)

$\rho_s$  : Masse volumique du solide.....(g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_{\text{eau}}$  : Masse volumique d'eau.....(g/cm<sup>3</sup>)

$\beta$  : Perméabilité du solide.....(cm/s)

Hu : Taux d'humidité (kg d'eau/kg de matière humide).....(%)

MO : Matière organique (kg de MO/kg de solide).....(%)

CO : Carbone organique.....(%)

[MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>] : Concentration de permanganate.....(g/kg)

[S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] : Concentration de persulfate.....(g/kg)

[OX] : Concentration d'oxydant.....(g/kg)

# *Introduction générale*

Le sol est une source non renouvelable et essentielle à la vie, constitue une interface entre la lithosphère, l'atmosphère, les activités humaines et l'hydrosphère. Il joue un rôle très important dans tous les phénomènes de pollution de notre environnement.

La pollution du sol est à l'origine de la contamination de sous-sol et des eaux souterraines, elle est considérée comme une source de risques permanents pour l'être humain et l'environnement. Plusieurs secteurs d'activités génèrent des déchets potentiellement dangereux. L'industrie pétrolière avec sa multitude de réservoirs souterrains contenant des hydrocarbures, constitue la principale source de pollution des sols. Elle pose d'importants problèmes d'élimination. C'est une préoccupation d'actualité auquel est confronté l'environnement aujourd'hui.

Plusieurs techniques de traitements sont utilisées pour la réhabilitation des sols pollués, faisant appel à des procédés thermiques, physico-chimiques et/ou biologiques.

Dans ce cadre, nous nous intéresserons particulièrement à la remédiation par oxydation chimique des sols pollués, qui est souvent utilisée pour le traitement des polluants organiques récalcitrants. Cette technique a déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et biologiquement récalcitrants.

L'objectif principal de cette étude est de déterminer la faisabilité et les performances de l'oxydation chimique, en utilisant le permanganate de potassium et le persulfate de sodium comme oxydants pour le traitement d'un sol pollué par des hydrocarbures à raison de 30 g par kg de sol sec.

Le mémoire comprend deux parties principales :

- Une synthèse bibliographique, dont une partie est consacrée à l'étude du sol et ses caractéristiques, une partie vise à étudier la pollution des sols. Nous aborderons également les différents procédés de traitement des sols contaminés par les hydrocarbures, La dernière partie, décrit de manière explicite, l'oxydation chimique, procédé de traitement adopté pour notre étude.
- Une partie expérimentale, qui comprend principalement deux volets:
  - Le premier est une présentation, du matériel et des méthodes utilisées pour la détermination des paramètres étudiés.
  - Le deuxième volet est consacré à l'ensemble des résultats obtenus dans le cas du traitement d'un sol pollué par les hydrocarbures.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale.

# *Partie 1: Etude bibliographique*

## 1.1. Généralités sur le sol

Le sol est la partie supérieure de la croûte terrestre, d'une couche superficielle d'épaisseur variable, relativement mince par rapport au diamètre de la planète (**Croze, 2008**). Il est l'interface entre l'atmosphère, l'hydrosphère, la lithosphère, et les organismes vivants. Le sol résulte de l'altération de la roche mère sous l'effet du climat et de la dégradation des matières organiques sous l'influence d'agents biologiques (végétation, faune du sol,...etc.), chimiques, et physiques tels que les précipitations et les variations de températures (**Croze, 2008 ; Marmoud, 2006**) et comporte outre le sol des phases liquide et gazeuse.

Dans le sol, les fractions minérales et organiques forment la matrice, ou l'ossature, solide du « système sol ». Chaque fraction se présente comme une accumulation d'un ensemble de grains de tailles diverses (**Chossat, 2005**). La formation et la proportion de ces fractions sont influencées par des facteurs climatiques, physico-chimiques, ou encore biologiques (**Mirsal, 2008**).

### 1.1.1. Composition du sol

#### 1.1.1.1. Matière organique

La matière organique contenue dans le sol provient de la dégradation plus ou moins avancée d'organismes végétaux ou animaux. **Gobat et al.** (2010) distinguent :

- **La matière organique fraîche ou litière** à différents stades de décomposition ;
- **La matière organique héritée** de type glucides, lignines, lipides, ou encore des composés azotés ;
- **Les matières organiques humifiées** dont l'ensemble forme l'humus.

Ces constituants organiques sont relativement peu abondants par rapport aux constituants minéraux. Néanmoins, leur teneur dans le sol conditionne les propriétés physico-chimiques d'un sol ainsi que son comportement global. En effet, la matière organique intervient dans les caractéristiques hydriques du sol et dans les phénomènes d'adsorption de polluants organiques (**Girard et al. 2011**).

#### 1.1.1.2. Matière minérale

Les constituants minéraux du sol proviennent des transformations physiques et/ou chimiques de la roche-mère telles la désagrégation physique ou encore, l'altération biogéochimique et sont de natures et de tailles différentes (**Gobat et al, 2010**). La fraction minérale du sol regroupe les éléments grossiers de diamètres supérieurs à 2000 $\mu\text{m}$  d'une part, et les éléments fins (**Duchaufour, 2001**). Il est alors possible de distinguer les trois classes granulométriques suivantes :

- **Les sables** dont les diamètres de particules varient de 50 à 2000 $\mu\text{m}$  ;
- **Les limons** d'un diamètre compris entre 2 et 50 $\mu\text{m}$ .
- **Les argiles** : qui regroupent toutes les particules d'un diamètre inférieur à 2 $\mu\text{m}$ .

Les sables et limons ont un rôle fondamental dans la structure et la perméabilité du sol (**Dutheil, 2003**) tandis que les argiles confèrent au sol, de par leurs structures, des propriétés particulièrement importantes tels l'électronégativité, l'hydrophilie, le pouvoir de dispersion et de floculation (**Gobat et al, 2010**).

### 1.1.1.3. Phase liquide

La phase liquide, ou solution du sol, désigne principalement l'eau présente dans le sol. Cette eau provient des précipitations ou des nappes phréatiques souterraines, et se subdivise selon **Duchauffour** (2001) en :

- Eau de ruissellement ;
- Eau de gravité ;
- Eau retenue qui peut soit occuper les pores fins entre les particules solides, soit former une fine pellicule à leur surface.

L'eau constitue un véritable moyen de transport pour diverses substances qui en outre influence l'activité biologique dans le sol et contribue fortement au développement de cette dernière.

### 1.1.1.4. Phase gazeuse

La phase gazeuse du sol est souvent similaire à celle de l'air. Elle est fonction de l'activité biologique et de la proximité de l'atmosphère. Les sols aérés contiennent de 18 à 20,5% (v/v) d'oxygène, mais cette teneur est inférieure si le sol est peu ou pas aéré. La concentration en CO<sub>2</sub> varie de 0,3 à 3% (v/v) mais peut être plus élevée près des racines ou en profondeur. L'air du sol peut aussi contenir des composés organiques volatiles tels les NO, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>S (**Calvet, 2003**).

## 1.1.2. Paramètres descriptifs

### 1.1.2.1. Texture et Structure

La texture est une caractéristique physique qui rend compte de la taille et de l'organisation des particules solides de la fraction minérale du sol. Elle est intimement liée à l'analyse granulométrique du sol, puisqu'elle permet d'en définir la nature à partir des proportions respectives des classes granulométriques (**Baize et Jabirot, 1995**).

La structure détermine l'assemblage des particules et leur arrangement et est étroitement liée à la texture du sol. Elle peut être fragmentaire lorsque les grains minéraux forment des agrégats de formes sphériques ou anguleuses, particulière lorsque grains sont libres et ne présentent aucune cohésion entre eux, ou massive lorsqu'il y a absence d'agrégats et que les grains sont liés entre eux par des ciments pour former une seule masse continue. Il peut résulter de cette dernière structure des sols plus ou moins poreux. Contrairement à la texture, la structure peut évoluer avec le climat, l'aération, la matière organique, ou encore l'activité biologique dans le sol. C'est une propriété essentielle du sol car elle détermine la porosité, et donc la circulation des phases fluides à l'intérieur du sol, et par là même, la perméabilité et la teneur en eau (**Mirsal, 2008**).



### 1.1.2.2. Porosité

La porosité traduit le volume de vide dans le sol. Elle renseigne sur les capacités hydriques et atmosphériques d'un sol, car le volume poreux total représente la voie de circulation des phases fluides. Cependant, la porosité seule ne suffit pas à conditionner le cheminement des fluides à l'intérieur du sol, car ce dernier dépend aussi de la forme des pores, de leur orientation, de leur connectivité, et donc, d'une manière globale, de la structure du sol. La porosité peut varier de 30% dans les sols à texture très fine à 80% dans les tourbes (Gisi et al, 1997).

### 1.1.2.3. Perméabilité

La perméabilité d'un sol caractérise la vitesse d'infiltration de l'eau de gravité. Elle renseigne sur la capacité d'un sol à laisser passer l'eau qui dépend de la texture et de la structure du sol, et est généralement mesurée pour un sol saturé, c'est-à-dire, un sol dont tous les vides sont remplis d'eau (Duchaufour, 2001). Elle est étroitement liée à l'hétérogénéité du sol.

Le sol présente une certaine hétérogénéité du fait de la superposition de plusieurs et différentes couches. Cette hétérogénéité donne lieu à des variations de ses propriétés physico-chimiques avec la profondeur. Cette propriété joue un rôle majeur dans les phénomènes de diffusion, d'adsorption, de rétention et dans la persistance des polluants (Yaron et al, 1996).

### 1.1.2.4. 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.

### 1.1.2.5. pH du sol

Le degré d'acidité ou d'alcalinité est déterminé par le pH du sol qui mesure la quantité d'ions d'hydrogène présents dans le sol. Un sol peut être neutre, acide, ou alcalin. Pour un même sol, le pH peut être différent entre la surface et la partie profonde à cause de l'hétérogénéité. Le pH du sol conditionne le comportement des éléments chimiques, la disponibilité des nutriments, l'activité des organismes pathogènes et celle des micro-organismes (Robert, 1996 ; Mirsal, 2008).

### 1.1.2.6. Pouvoir tampon

Le pouvoir tampon est l'aptitude des sols à s'opposer aux variations de pH, lorsqu'on lui incorpore soit des acides soit des bases. C'est la capacité des constituants de la phase solide des sols à maintenir le pH constant. Pour un pH élevé (> 8), il s'agit des carbonates et pour un pH acide (< 4), ce sont les réactions de dissolution des aluminosilicates qui tamponnent le pH. Le pouvoir tampon est également défini par le rapport entre la quantité de bases apportées sur la variation de pH (Engels, 2002).

### 1.1.2.7. Potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction représente l'aération ou le taux d'oxygène présent dans l'atmosphère du sol. Il mesure l'aptitude d'un milieu à fournir des électrons à un agent oxydant ou à retirer des électrons à un agent réducteur (Mirsal, 2008).

## 1.2. Pollution des sols

La pollution du sol est définie comme étant la dégradation d'un milieu naturel par des composés toxiques. Elle correspond à l'accumulation de composés toxiques qui ont des effets nocifs sur la croissance des plantes, la santé des animaux et des êtres humains. La pollution des sols provient le plus souvent d'anciennes pratiques sommaires d'élimination des déchets, des fuites ou d'épandage de produits chimiques (accidentels ou pas), et des retombées atmosphériques (Belghazi, 2006).

### 1.2.1. Polluants organiques du sol

Les principaux polluants organiques sont les hydrocarbures (Pétrole brut, essence, gasoil, huiles pour moteurs...) et des produits halogénés (solvants chlorés, polychlorobiphényles, polychlorophénols). Les polluants d'origine minérale sont des composés à base de métaux lourds tels que le plomb, le mercure, le zinc et le cadmium.

#### 1.2.1.1. Hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés organiques constitués essentiellement de carbone et d'hydrogène. D'une grande importance commerciale, ils sont utilisés comme carburants, comme combustibles, comme huiles lubrifiantes et comme produits de base en synthèse pétrochimique. On distingue trois grandes catégories d'hydrocarbures :

##### a. Hydrocarbures aliphatiques saturés

Ce sont des molécules linéaires ou ramifiées à longues chaînes. On distingue les alcanes linéaires de formule générale  $C_nH_{2n+2}$ , qui sont facilement dégradables. Contrairement aux alcanes linéaires, les alcanes ramifiés (isoalcanes) se caractérisent par des branchements qui les rendent résistants à la dégradation (Costes et Druelle, 1997).

##### b. Hydrocarbures aliphatiques insaturés

Les alcènes, composés issus principalement du craquage du pétrole, ont pour formule générale  $C_nH_{2n}$ . Les molécules contiennent une seule double liaison  $C=C$ . Les alcynes constituent la troisième grande famille d'hydrocarbures aliphatiques. Ils ont pour formule générale  $C_nH_{2n-2}$  ; une molécule d'alcyne contient une triple liaison  $C\equiv C$ .

##### c. Hydrocarbures aromatiques

Ce sont les substances dont les molécules possèdent un cycle insaturé à 6 atomes de carbone. On distingue, les aromatiques simples (benzène, toluène, éthyl-benzène et xylène (BTEX)) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui ont été inscrits en 1976

dans la liste des polluants prioritaires établie par l'Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (EPA) (Costes et Druelle, 1997).

### 1.2.1.2. Polluants organiques persistants

Les polluants organiques persistants (POP) sont des composés organiques qui, à des degrés divers, résistent à la dégradation photolytique, biologique et chimique. Il existe de nombreuses formes différentes de POPs comme la dieldrine, le DDT, le toxaphène, le chlordane, biphénylspolychlorés (BPC), les dibenzo-p-dioxines (dioxines) et les dibenzo-p-furanes (furanes).

Les POPs appartiennent à deux sous-groupes importants : les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les hydrocarbures halogénés. Ce dernier groupe comprend plusieurs composés organochlorés qui sont considérés depuis longtemps comme les plus résistants à la dégradation et qui ont été produits, utilisés et rejetés en grandes quantités. Ces dérivés chlorés sont généralement les plus persistants de tous les hydrocarbures halogénés (Ritter et al,1995).

### 1.2.1.3. Gasoil

C'est un mélange complexe d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques, aromatiques et oléfiniques, avec principalement des hydrocarbures allant de C14 à C22. C'est l'un des principaux produits de distillation du pétrole brut. Le gasoil est une catégorie intermédiaire entre les légers et les lourds, c'est un liquide visqueux, propre et volatil (Guibet, 1987). Sa composition varie selon son origine et sa nature. Il est composé d'hydrocarbures saturés (n-alcane, naphthènes) à plus de 60 %, les 40% restant étant des composés aromatiques (Brinkmann et al, 1998).

## 1.2.2. Procédés de traitement des sols

Les méthodes de dépollution sont adoptées en fonction du type de polluants, de leur concentration, du milieu pollué, des sols, de l'accessibilité et des délais du traitement.

Les opérations de traitement des sols pollués peuvent se faire de plusieurs manières ex-situ (hors site ou sur site) avec excavation du sol, ou in-situ sans excavation et en utilisant quatre grands procédés : physiques, chimique, thermiques et biologiques.

Les méthodes physiques consistent à transférer et concentrer les polluants du sol contaminé, sans les modifier ou les détruire (Masten et Davies, 1997). Les méthodes chimiques font appel à un principe réactionnel pour transformer le polluant en un composé moins toxique (Kawahara et al, 1995 ; Collin, 2000).

Les méthodes thermiques consistent à chauffer le sol contaminé pour en extraire le polluant et le détruire, par incinération ou désorption thermique (Lecomte, 1995 ; Kosaric, 2001).

Les méthodes biologiques visent à favoriser la biodégradabilité des polluants en accélérant le processus d'atténuation naturelle. Le principe général de ces méthodes est basé sur la capacité épuratrice des microorganismes (Dubourguier, 2000 ; Gabet, 2004).

Le tableau 1.1 résume les différents types de traitement de sols pollués.

**Tableau 1.1: Différentes techniques de réhabilitation des sols (Arrar, 2007)**

Catégorie de Traitement	Nature du traitement		Efficacité sur les groupes de contaminant
Confinement			
In situ	Physiques	Venting / Extraction sous vide	
		Stripping Injection d'air ou de vapeur	Solvants chlorés volatils
		Extraction électrique	
	Biologiques	Bioventing	Volatils résiduels, Huiles et Lubrifiants du gasoil
		Biosparging	
		Biofiltration	
		Bioslurping	
Phytoremédiation			
Ex situ	Lavage		
	Thermiques	Désorption thermique Chauffage direct ou indirect	Volatiles, Semi- volatiles, Polychlorobiphényles, Phénols chlorés, Pesticides, Herbicides, Dioxines/Furanes, Cyanides
		Pyrolyse Chauffage direct ou indirect	
	Chimiques	Extraction par solvant	Semi-volatiles halogénés, Volatiles et Semi- volatiles non halogénés, PCB, Pesticides
		Immobilisation	
		Oxydation	
	Biologiques Biostimulation et/ou Bioaugmentation	Landfarming	Peu volatils
		Compostage	Peu volatils
		Biopile	Gasols, PCB
		Bioréacteur	

### 1.3. Procédés d'oxydation chimique

Les procédés d'oxydation chimique ont été proposés, soit pour transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit pour minéraliser totalement ces polluants en utilisant des agents oxydants. Les agents oxydants fortement utilisés sont le chlore, l'ozone, le permanganate, le persulfate, l'hypochlorite de sodium et l'eau oxygénée (**Gogate et Pandit, 2004 ; Robinson et al, 2001**).

Dans le cas de procédés d'oxydation avancée, les radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$ , caractérisés par un électron libre unique à la place d'une paire d'électrons, sont utilisés en tant qu'agents oxydants.

Le radical  $\bullet\text{OH}$  est un oxydant, avec un potentiel d'oxydation de 2,81V, plus puissant que les autres agents oxydants. Il est d'autre part relativement non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques en comparaison des oxydants conventionnels. Notamment sa réaction avec des alcènes et des composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de  $10^9$ - $10^{10}\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants plus classiques, tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures (**Flotron, 2004**).

#### 1.3.1. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée impliquent la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire. Ils ont pour objectif d'obtenir des rendements d'oxydation poussés pour les polluants difficiles à oxyder même en utilisant l'ozone, qui est le réactif possédant le potentiel d'oxydoréduction le plus élevé parmi les oxydants traditionnellement utilisés (**Baig et Mouchet, 2010**). Ils visent également la production de radicaux hydroxyles en quantités suffisantes sous des conditions bien définies.

Parmi les procédés d'oxydation avancée les plus utilisés, la photocatalyse hétérogène ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), la photocatalyse homogène (photo-Fenton), la photocatalyse solaire (**Robert et Malato, 2002**),  $\text{O}_3/\text{UV}$  (Choi et al, 2003),  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (**Schrank et al, 2007**), ainsi que les procédés Fenton (**Oturan et al, 2008 ; Kesraoui et al, 2010**) sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

- Ils sont particulièrement efficaces pour éliminer les polluants organiques, voire les composés récalcitrants, toxiques ou non-biodégradables, indépendamment de leur nature et composition très variables ;
- Absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques (**Oturan et al, 2008**) ;

##### 1.3.1.1. Procédés Fenton

La réaction Fenton, a été développée pour le traitement des effluents industriels tels que les eaux contaminées par des composés organiques récalcitrants (comme les HAP) et

depuis environ une vingtaine d'années, elle a été adaptée à la dépollution des sols (**Bouayad, 2013**).

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

#### 1.3.1.1.1. Traitement par Fenton conventionnel et modifié

Les traitements par Fenton conventionnel et modifié sont tous deux basés sur une réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux  $Fe^{2+}$ , mais la différence entre les deux méthodes se situe principalement dans les conditions de pH dans lesquelles la réaction est conduite. Toutefois, **Yap et al (2011)** définissent le traitement Fenton modifié (FM) comme tout processus catalytique homogène qui dévie de la réaction de Fenton classique.

La réaction de Fenton conventionnel est conduite dans des conditions de pH très acide ; le fer ferreux étant essentiellement présent sous la forme de l'ion  $Fe^{2+}$  libre ; pour prévenir la précipitation des sels de fer. En effet, dans des conditions de pH neutre, le fer est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer induisant ainsi une faible activité catalytique (**Gallard et al, 1998**).

Les traitements par fenton modifié comprennent à titre d'exemple l'addition d'agents chélates (AC) pour empêcher la précipitation du fer dans le domaine de pH neutres. Par exemple, **Nam et al, (2001)** ont décrit l'addition d'un AC dans un système conventionnel pour le maintien du pH à 6,0-6,5 dans le système. Plus d'une définition de l'oxydation par fenton modifié existe.

Le mécanisme de dégradation d'un polluant par la réaction de Fenton est complexe générant de nombreux intermédiaires réactionnels. Les radicaux hydroxyles générés en solution par la réaction de Fenton sont extrêmement réactifs (**De Laat et al, 2004 ; Walling, 1975**) ; avec une constante de vitesse de  $55-76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$



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



Le phénomène de piégeage des radicaux hydroxyles affecte l'efficacité des réactions de Fenton car, il limite la quantité des radicaux hydroxyles destinés à la minéralisation des polluants (**Baldrian et al, 2005 ; Kang et Hua, 2005 ; Kang et al, 2006 ; Seol et Javandel,**

2008). Ce phénomène est beaucoup plus accentué dans le cas où il y a un large excès du catalyseur ou du peroxyde d'hydrogène (**Pignatello, 1992**).

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

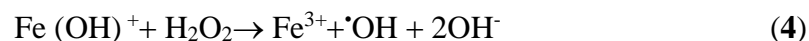
- un piégeage des radicaux par des ions tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  ;
- un phénomène de complexation des espèces libres (Fe) et Fe (III).

Enfin, dans le cas où la réaction de Fenton est conduite jusqu'à l'étape ultime, les composés organiques sont transformés en dioxyde de carbone et en eau. Dans le cas d'une oxydation partielle, les sous-produits de dégradation sont biodégradables et ne présentent pas de toxicité ce qui permet de réaliser un traitement biologique après le Fenton (**Kajitvichyanukul, 2006**).

### 1.3.1.1.2. Traitement par Fenton like

Le traitement par Fenton-like est basé sur une réaction mettant en jeu du peroxyde d'hydrogène et des ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  issus de catalyseurs hétérogènes (**Gemeay et al, 2003; Ishtchenko et al, 2003; Letaief et al, 2003**) qui peuvent être des oxydes de fer à des pH au voisinage de la neutralité et parfois des pH plus élevés (**Neyens et Bayens, 2003**). Ces oxydes sont soit des réactifs ajoutés au même titre que le peroxyde d'hydrogène, soit des oxydes naturellement présents dans le sol telles la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ou encore la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Beaucoup d'études de décontamination par Fenton like ont été réalisées en utilisant que le fer naturellement présent dans la fraction minérale de la matrice sol (**Rivas, 2006**).

Si à pH acide le fer ferreux est essentiellement présent sous la forme de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  libre (i.e. uniquement hydraté par six molécules d'eau  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ), au voisinage de la neutralité (pH 7), les formes  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  deviennent non négligeables, et à pH supérieur à 8, le fer ferreux précipite sous forme de  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{(s)}$ . Ainsi, en milieu neutre, **Gallard et al.** (1998) ont montré que le fer (II) réagit principalement sous la forme de  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  suivant la réaction 4 :



Cette réaction est favorisée à pH neutre, avec une constante cinétique beaucoup plus élevée ( $5,9 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) que celle de la réaction 1 ( $55\text{-}76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ), qui est l'étape principale d'initiation en milieu acide. Il s'ensuit une décomposition du peroxyde d'hydrogène plus rapide en milieu neutre qu'en milieu acide.

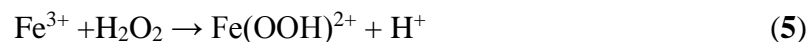
La décomposition du peroxyde d'hydrogène par le fer (II) est plus rapide en milieu neutre qu'en milieu acide du fait d'une plus grande réactivité de l'espèce  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  ( $k_4=5,9 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) par comparaison avec celle de l'espèce  $\text{Fe}^{2+}$  ( $k_1=55\text{-}76 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (**Gallard, 1998**).

Beaucoup d'auteurs considèrent que la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  suit un mécanisme radicalaire similaire à celui postulé en homogène (**Lin et Gurol, 1998; Kwan et Voelker, 2003**).

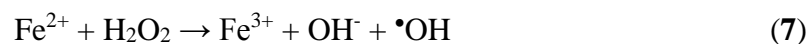
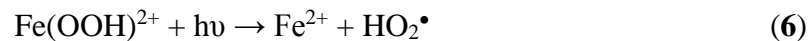


### 1.3.1.2. Traitement Photo-Fenton :

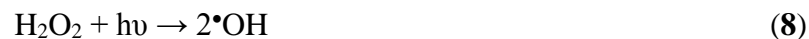
L'irradiation UV d'un système Fenton favorise la régénération du fer (II) à partir du fer (III). C'est pourquoi, dans certains cas, le système de Fenton classique (i.e.  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le fer (II) initial est remplacé par du fer (III) en quantités catalytiques. L'irradiation UV ( $\lambda > 300\text{nm}$ ) d'un tel système (i.e.  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) permet de générer le fer (II), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer (III) dans le milieu, on parle dans ce cas de procédé photo-Fenton (**Foil et al, 2003**). Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer (II). Le fer (III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide :



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



Parallèlement, une partie du peroxyde  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut se photolyser pour générer également des radicaux  $\cdot\text{OH}$  dans la solution :



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



Cette réaction permet d'expliquer la photo-oxydation de composés organiques avec le simple système  $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$  (i.e. sans ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Toutefois, la production de radicaux, et donc la dégradation des polluants, est plus limitée avec un tel système qu'en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Une fois la production de radicaux initiée, les réactions de propagation et de terminaison sont ensuite similaires à celles du système Fenton (**Flotron, 2004**).

## 1.3.2. Oxydation chimique par les oxydants usuels

### 1.3.2.1. Généralités

L'oxydation chimique est une technique relativement récente de dépollution des sols et des eaux souterraines contaminés par des composés organiques tels que les BTEX, les pesticides, les HAP ou les explosifs (**ITRC, 2005; Huling et Pivetz, 2006; Simonnot et Croze, 2008**). Elle consiste à mettre en contact des oxydants solides, liquides, ou gazeux avec les polluants à dégrader dans le sol. Les contaminants sont alors dégradés en substances de

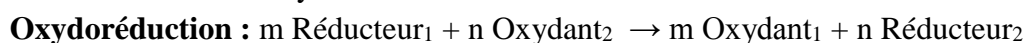


plus grande biodégradabilité, voire en dioxyde de carbone et en eau si l'oxydation est complète (Touzé et al, 2005).

Les oxydants usuels sont le permanganate de potassium ou de sodium, le peroxyde d'hydrogène, le persulfate de sodium et l'ozone (ESCTP, 1999 ; Brown, 2003 ; Osgerby, 2006). Le choix de l'oxydant dépend des polluants mais également des caractéristiques du sol à traiter. Le peroxyde d'hydrogène et le permanganate sont les plus étudiés et employés à l'échelle laboratoire et sur site.

### 1.3.2.2. Principe

L'oxydation est une réaction chimique durant laquelle un composé cède un ou plusieurs électrons à un autre composé. L'oxydant est le composé accepteur d'électron(s) et le réducteur est le composé donneur d'électron(s). L'oxydation du réducteur sous sa forme oxydée s'accompagne toujours de la réduction de l'oxydant sous sa forme réduite.



Le pouvoir de chaque oxydant est caractérisé par le potentiel d'oxydoréduction du couple réducteur/oxydant (redox) correspondant (Tableau 1.2). Le potentiel standard d'oxydoréduction (E°) est défini en prenant comme référence celui du couple H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup> à pH = 0 et à 25°C

**Tableau 1.2 : Potentiels standards d'oxydoréduction des oxydants résiduels  
(ITRC, 2005 ; Siegrist, 2001)**

Oxydant	Couple redox	Demi-équation électronique	E°(V)
Dioxygène	H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> ↔ 2 H <sub>2</sub> O	1.2
Dichlore	Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> ↔ 2 Cl <sup>-</sup>	1.4
Permanganate	MnO <sub>2</sub> /MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ MnO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	1.7
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ 2 H <sub>2</sub> O	1.8
Persulfate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ 2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.0
Ozone	O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2.1
Radical sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / SO <sub>4</sub> <sup>-o</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-o</sup> + e <sup>-</sup> ↔ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.5
Radical hydroxyle	H <sub>2</sub> O/°OH	2°OH + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ 2 H <sub>2</sub> O	2.8

Les oxydants usuels ont des potentiels d'oxydoréduction suffisamment élevés pour oxyder complètement la plupart des polluants organiques. Généralement, les oxydants sont souvent employés pour oxyder et dégrader complètement les composés organiques en CO<sub>2</sub> (g) et H<sub>2</sub>O ou en Cl<sub>2</sub> (g) dans le cas des composés chlorés (Mahmoud, 2014). Les oxydants peuvent agir également par mécanisme radicalaire. C'est le cas avec le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et le persulfate (Brown, 2003).

L'oxydation chimique est de préférence utilisée pour traiter des polluants organiques aliphatiques insaturés ou aromatiques (Huling et Pivetz, 2006). En effet, elle est moins efficace sur les hydrocarbures aliphatiques saturés ou sur les alcanes chlorés (tableau 3). Par ailleurs, plus les oxydants sont puissants, plus ils sont susceptibles de réagir avec d'autres composés ou de se décomposer avant d'atteindre leur cible (ITRC, 2005 ; Touzét al, 2005).

**Tableau 1.3: Efficacité des oxydants usuels vis-à-vis des principaux polluants organiques (Lemaire, 2011)**

Oxydant	Polluants favorables	Polluants défavorables	Polluants récalcitrants
<b>Permanganate (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>)</b>	COHV insaturés, HAP, BTEX, TBA, phénols explosifs	Benzène, MTBE, Chlorobenzène, pesticides	COHV saturés, PCB
<b>Persulfate (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)</b>	COHV insaturés, HAP, BTEX, TBA	Chlorobenzène, MTBE, phénols explosifs	COHV saturés, PCB
<b>Ozone(O<sub>3</sub>)</b>	COHV insaturés, BTEX, Chlorobenzène, TBA, phénols explosifs, MTBE	HAP, dichloroéthane, dichlorométhane	Autres COHV saturés, PCB, Pesticides
<b>Radical hydroxyle (OH·)</b> →Réactif de fenton →Persulfate activé →Ozone activé	COHV insaturés, BTEX, Chlorobenzène, Autres COHV saturés, TBA, phénols explosifs, MTBE	dichloroéthane, dichlorométhane, PCB, HAP, tétrachlorométhane	Chloroforme, Pesticides
<b>Radical sulfate(SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>)</b> →Persulfate activé	COHV insaturés, BTEX, TBA, HAP, MTBE, Phénols Chlorobenzène, Autres COHV saturés.	Triachlorométhane ; Tétrachlorométhane, pesticides explosifs.	PCB

### 1.3.2.3. Oxydants usuels

#### 1.3.2.3.1. Permanganate

Le permanganate est disponible sous deux formes de réactivité équivalente : le permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  et de sodium  $\text{NaMnO}_4$ .  $\text{KMnO}_4$  est généralement fourni sous forme de poudre ou de granules, tandis que  $\text{NaMnO}_4$  est vendu sous forme de solution aqueuse à 40% (4 à 5 fois plus cher). Dans les deux cas, une étape de dissolution ou de dilution est nécessaire (**Huling et Pivetz, 2006**).

La solubilité du  $\text{KMnO}_4$  est d'environ  $64\text{g L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  et celle du  $\text{NaMnO}_4$  est beaucoup plus élevée ( $900\text{g L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ). Par conséquent, les solutions de  $\text{KMnO}_4$  doivent être injectées à des concentrations  $< 4\%$  contrairement aux solutions de  $\text{NaMnO}_4$  qui permettent d'avoir une plus grande flexibilité sur le volume d'injection. Par ailleurs, le  $\text{KMnO}_4$  est moins commode à utiliser puisqu'il peut précipiter dans la cuve de mélange ou au sein du sol si sa concentration est trop élevée ou si la température diminue entraînant une baisse de sa solubilité (**ITRC, 2005**).

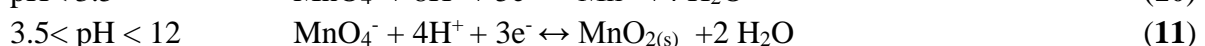
**Touzé et al. (2005)** mettent en évidence que la densité, supérieure à celle de l'eau, des solutions de permanganate de potassium et de sodium facilite leur transport vertical au sein du sol et favorise ainsi leur distribution et leur mise en contact avec les polluants.

En général, le permanganate de potassium est utilisé de préférence pour traiter de grands volumes de sol contaminé ou sur les sites qui requièrent de grandes quantités d'oxydant tandis que le permanganate de sodium est privilégié lors de petites opérations de traitement. Par ailleurs, le permanganate de potassium est plus stable que le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. Il est plus facile à manipuler et présente moins de contraintes de sécurité (**Jacobs et Testa, 2003 ; ITRC, 2005**).

#### 1.3.2.3.1-a. Mécanismes et cinétique

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

En fonction du pH, le permanganate réagit différemment comme l'illustrent les réactions 10, 11 et 12.



Quand le permanganate est en excès, la cinétique de dégradation des polluants est généralement de pseudo premier ordre. La constante de vitesse dépend alors de la

température, du pH et de la concentration en permanganate. Plusieurs études cinétiques ont été effectuées avec les solvants chlorés volatils (**Huang et al, 2001 ; Dai et Stanley, 2004 ; Kao et al, 2008**) et les HAP (**Brown et al, 2003 ; Forsey et al, 2010**).

### 1.3.2.3.1-b. Stœchiométrie des réactions d'oxydation

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

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

$$S = (n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 - 3n_5 - 2n_6 - n_7)/3 \quad (13)$$

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

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

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

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

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

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

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

Les rapports stœchiométriques entre le permanganate et plusieurs polluants usuels sont rassemblés dans le Tableau 1.4, ainsi que la masse d'oxydant correspondante et la masse de dioxyde de manganèse produit par g de polluant.

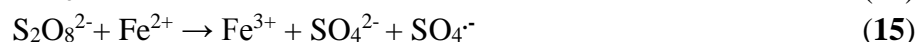
**Tableau 1.4 : Demande en permanganate pour la minéralisation de certains polluants (ITRC, 2005)**

Polluant	Masse moléculaire	Demande en oxydant (g gMnO4 <sup>-</sup> /gpolluant )	MnO <sub>2</sub> produit
			(gMnO <sub>2</sub> /gpolluant)
Tétrachloroéthène	165.6	0.96	0.70
Trichloroéthène	131.2	1.81	1.32
Dichloroéthène	96.8	3.28	2.39
Chlorure de vinyle	62.4	6.35	4.64
Phénol	94.1	11.8	8.62
Naphtalène	128.2	14.8	10.8
Phénanthrène	178.2	14.7	10.7
Pyrène	202.3	14.5	10.60

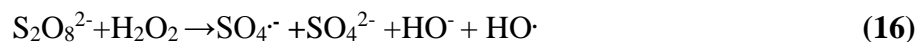
#### 1.3.2.3.2. Persulfate

Le persulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) est utilisé depuis peu dans le traitement des sols et des eaux en raison de sa réactivité contrôlable, de l'absence de sous-produits toxiques et de sa facilité de mise en œuvre. Il se présente sous forme de cristaux blancs et possède une forte solubilité dans l'eau (0,556kg L<sup>-1</sup> à 20°C). L'utilisation de persulfate est de plus en plus préconisée ces dernières années, les ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> présentant une grande stabilité dans le sol et les eaux (**Mahmoud, 2014**). Le persulfate peut réagir par oxydoréduction ou par voie radicalaire. L'oxydation par le persulfate ne produit pas de chaleur et ne s'accompagne donc pas d'un dégagement de gaz toxiques. Son transport et sa manipulation sont beaucoup moins dangereux qu'avec le peroxyde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. C'est un oxydant lent et sa réaction peut donc être contrôlée.

Les ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> peuvent être activés par la chaleur (Eq 14) (House, 1962) ou par un cation métallique tel que Fe<sup>2+</sup> (Eq 15) (**Travina et al, 1999**) pour générer des radicaux sulfates (Huie et al., 1991 ; Liang et Guo, 2012) selon les équations 14 et 15 avec des constantes cinétiques respectives de l'ordre de 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> à 70°C et 20 mol<sup>-1</sup>l s<sup>-1</sup> (**Liang et Guo, 2012**) :



Les ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> peuvent être aussi activés par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selon l'équation suivante :



L'activation du persulfate par  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  nécessite d'injecter les deux réactifs de façon à ce qu'ils entrent en contact dans la zone polluée avant qu'ils se décomposent ou réagissent avec d'autres composés.

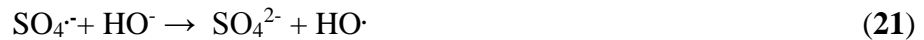
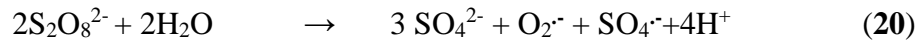
L'hydrolyse de l'ion persulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  se traduit par une diminution du pH (**Van Eldik et Harris, 1980**) et est décrite par les équations (17) et (18):



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



En conditions alcalines (pH > 11), les radicaux sulfates ( $E^\circ = 2,6\text{V}$ ), super-oxydes  $\text{O}_2^{\cdot-}$  ( $E^\circ = 0,33\text{V}$ ) (**Liang et Guo, 2012**) et hydroxyles ( $E^\circ = 2,86\text{V}$ ) sont formés suivant les équations 20 et 21 (**Bennedsen et al, 2012, Liang et Guo, 2012**).



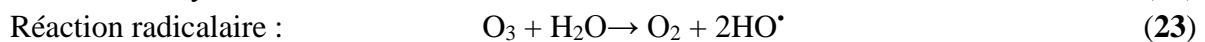
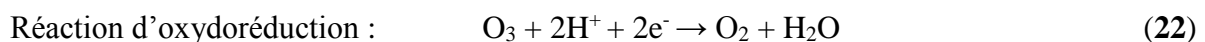
Pour rendre le milieu alcalin, la soude  $\text{NaOH}$ , la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (**Liang et Guo, 2012**) ou encore le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (**Bennedsen et al, 2012**) sont généralement utilisés.

L'oxydation par le persulfate est appliquée pour dégrader une très large gamme de contaminants organiques, tels que les éthylènes chlorés, les éthanes chlorés, les chlorophénols, le bisphenol A, les HAP, les composants d'essence, les additifs d'essence, et des nombreux composés organiques volatils. Mais il y a peu d'études sur le traitement des hydrocarbures de pétrole avec un poids moléculaire moyen plus élevé que l'essence, tel que le diesel ou le fuel, utilisant l'oxydation par persulfate (**Yen et al ; 2011**).

### 1.3.2.3.3. L'ozone

L'ozone  $\text{O}_3$  est un oxydant gazeux, peu soluble dans l'eau ayant un pouvoir oxydant élevé. L'ozone est un produit peu stable, fortement corrosif, qui se décompose rapidement en dioxygène (temps de demi-vie de 30s dans les conditions normales de température et de pression. Il n'est donc pas possible de le stocker et il doit être produit sur le lieu d'utilisation (**Touzé et al, 2005**).

L'oxydation par l'ozone se fait simultanément par échange d'électrons et par formation de radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\cdot$ .



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

L'ozone dégrade les produits organiques par réaction très sélective et ne minéralise pas complètement les produits récalcitrants (**Gong et al, 2008**). Les anions présents dans l'eau des nappes (ions carbonate en particulier) sont des pièges à radicaux et limitent son efficacité. L'association avec le peroxyde d'hydrogène (peroxone) (**Huling et Pivetz, 2006**) ou avec les radiations UV (**Gong et al, 2008**) favorise la production des radicaux hydroxyles et augmente son efficacité.

L'ozone est introduit sous forme gazeuse dans les sols via des puits d'injection. Le transfert d'ozone étant plus limité (difficulté de transfert entre la phase gazeuse et la phase aqueuse), le temps d'injection est plus long comparé aux autres oxydants. Etant très peu persistant, le produit n'a pas le temps de migrer loin des puits d'injection et leur nombre doit donc être très important.

Le tableau 1.5 résume quelques travaux récents de décontamination des sols pollués par oxydation chimique.

Tableau 1.5 : travaux récents de décontamination des sols pollués par oxydation chimique

Traitement	Type de pollution	Conditions de traitement	Paramètres étudiés	Résultats	Références
Permanganate de potassium (KMnO <sub>4</sub> )	HAP (pyrène et phénanthrène)	-Taux de pollution initiale : phe :700 mg/kg et pyr : 0-1400 mg/kg - pH de sol 7,2 - Dose de l'oxydant 0,5 à 2*DSO	- Le rapport KMnO <sub>4</sub> /pollution - Le temps de réaction	- Le taux d'abattement augmentait significativement avec la dose d'oxydant et la durée du traitement (40 à 100% d'abattement pour une durée comprise entre 12 et 72 h)	De Souza e Silva et al., 2009
Persulfate de sodium	Gasoil	-Taux de pollution initiale : 5000 mg/kg - pH de sol 5,63 - durée de traitement : 150 jours	- Le rapport : Persulfate /ions de fer - La quantité de persulfate - La cinétique de dégradation	- Le Gasoil est dégradé par le persulfate sans ajout des ions de fer. - L'utilisation de doses élevées de persulfate et des ions de fer a donné des rendements plus importants.	Yen et al., 2011
un réactif de Fenton (Fe <sup>3+</sup> ) en présence d'un agent chélatant (EDTA)	Le pétrole	- Taux de pollution initiale : 32,300 mg.kg <sup>-1</sup> - Le pH du mélange a été ajusté à 6,0, 7,0, et 7,5 - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> : de 50:1 à 400:1	- Le rapport : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> - Le pH	- Une diminution de l'oxydation avec l'augmentation de la concentration en Fe <sup>3+</sup> pour les trois pH étudiés. - Le rendement d'élimination a atteint un maximum pour les rapports H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> de 150 (pH 6,0) et 200 (pH 7,0 et 7,5)	Lu et al.,2010
L'oxydation Fenton-like	hydrocarbures pétroliers	- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> : de 50:1 à 400:1 - Le pH (à 2, 3, 4, 5, 6 et 7)	- Le rapport H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> - Le pH - Le temps de réaction	- Pour un rapport H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> de 200:1 et un pH de 4, le maximum de dégradation des hydrocarbures pétroliers qui est de 96% a été atteint au bout de 12h.	Pongcharon et al., 2012



## *Partie 2: Matériels et méthodes*

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes utilisées pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques du sol et les paramètres de suivi de la décontamination.

## 2.1. Caractérisation du sol

### 2.1.1. Analyse granulométrique

Cette opération consiste à placer un échantillon représentatif de particules solides dans un appareil de tamisage comportant plusieurs tamis d'ouvertures déterminées disposés dans le sens décroissant des ouvertures des mailles de haut en bas. Les particules dont les dimensions sont inférieures à celles des ouvertures traversent le tamis lorsqu'il est mis en vibration, alors que les plus grosses particules sont retenues. A la fin de l'opération, la masse du solide recueillie sur chacun des tamis est pesée.

La répartition selon la taille obtenue par la méthode du tamisage et sédimentométrie est donnée dans l'annexe 1.

### 2.1.2. Texture

La texture du sol se déduit directement de l'analyse granulométrique en portant les pourcentages d'argiles, de limons, et de sables, sur le triangle des textures.

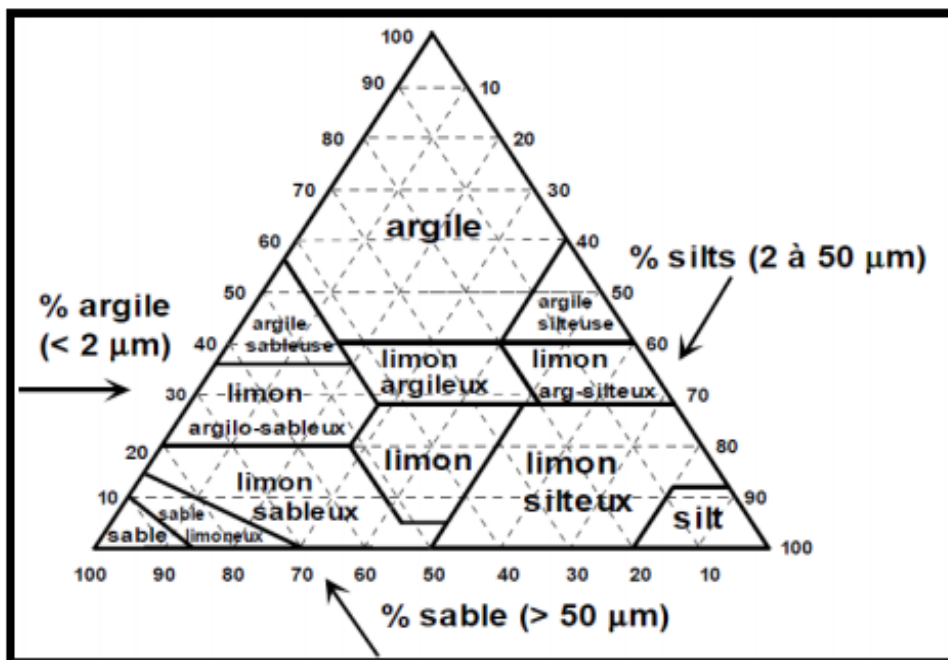


Figure 2.1 : Triangle des textures (USDA, 1999)

### 2.1.3. Masse volumique et Porosité

Pour le calcul de la porosité, c'est la méthode du pycnomètre qui consiste à combler les interstices du sol par de l'eau qui a été utilisée.

La détermination de la masse volumique et de la porosité (méthode de l'éprouvette) du sol consiste à introduire une masse ( $m_s$ ) connue du sol dans une éprouvette graduée et tarée qu'on remplit par la suite avec de l'eau jusqu'à un certain volume. La masse totale ( $m_T$ ) pesée est la somme de la masse du solide, de la masse de l'eau dans les pores et de celle en excès.

$$m_T = m_s + m_p + m_{ex} \quad (1)$$

$$\text{Et le volume total du solide immergé est : } V_T = V_s + V_p \quad (2)$$

$$\rho_s = m_s/V_s \quad (3); \quad V_p = m_p/\rho_{eau} \quad (4)$$

$$\rho_s = m_s/(V_T - V_p) \quad (5); \quad V_p = (m_T - m_s - m_{ex})/\rho_{eau} \quad (6)$$

$$\varepsilon = V_p / V_T \quad (7)$$

Avec :

$m_T$  : masse totale (g) ;

$m_s$  : masse du solide (g) ;

$m_{ex}$  : masse d'eau en excès (g);

$m_p$  : masse de l'eau dans les pores (g) ;

$V_p$  : volume d'eau emprisonné dans les pores (cm<sup>3</sup>);

$V_s$  : volume du solide (cm<sup>3</sup>);

$V_T$  : volume apparent du solide (cm<sup>3</sup>);

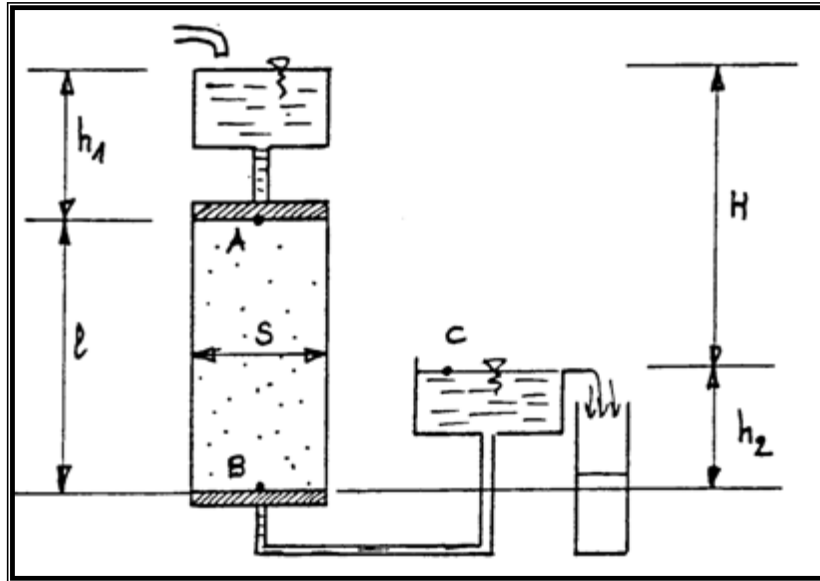
$\varepsilon$  : porosité du sol.

#### 2.1.4. Perméabilité

Cet essai, basé sur la loi de Darcy, a été réalisé au sein du Laboratoire Central des Travaux Publics (LCTP) d'Hussein Dey à Alger. Un échantillon de sol à étudier est placé dans un moule cylindrique de section "**S**" et de hauteur "**L**", en contact d'une part, avec un tube gradué de section "**s**" et qui sert à alimenter l'échantillon par l'eau, et d'autre part, avec un tube de collecte de l'eau dégagée du moule.

L'échantillon de sol est au préalable saturé par l'eau. L'eau dans le tube circule dans l'échantillon et on mesure le temps "**t**" nécessaire pour une baisse du niveau d'eau "**h**" dans le tube correspondant à la perte de charge. La baisse du niveau d'eau s'effectue avec une vitesse suffisamment lente qui permet de supposer que le régime d'écoulement est permanent et d'appliquer ainsi la loi de Darcy. En mesurant les niveaux d'eau par rapport à celui du tube de sortie, aux instants  $t_1$  et  $t_2$ , soient  $h_1$  et  $h_2$ , la perméabilité  $\beta$  est calculée à partir de la relation :

$$\beta = \frac{s L}{S (t_1 - t_2)} L n \frac{h_1}{h_2} \quad (8)$$



**Figure 2.2:** Schéma de principe d'un perméamètre à charge constante.

### 2.1.5. Taux d'humidité

La mesure du taux d'humidité se fait suivant la norme NF X 31-102 qui consiste à mettre une quantité connue de sol à l'étuve à 105°C pendant 24h. L'échantillon de sol séché est placé dans un dessiccateur jusqu'à atteindre la température ambiante, pour être ensuite pesé. L'échantillon est réintroduit dans l'étuve pendant 1h pour être à nouveau pesé après refroidissement. Cette opération est répétée autant de fois que nécessaire jusqu'à ce que la masse après séchage devienne constante et, par conséquent, que le sol ne contienne plus d'eau. Le taux d'humidité (H) peut alors être calculé comme suit :

$$H = (m_0 - m_1) / m_0 \quad (9)$$

Avec :

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

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

### 2.1.6. Matière organique totale

La matière organique est mesurée selon la norme (NF-X31 071). Un échantillon de sol d'une masse bien précise est placé dans un bécher et mis dans l'étuve à 105°C pendant une heure, ensuite l'échantillon est introduit dans un four à 550°C pendant 20 minutes, la matière organique totale est égale à :

$$MO(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \quad (10)$$

Avec :  $m_1$  : masse initiale de prise d'essai (g) ;

$m_2$  : masse de la prise d'essai après séchage à l'étuve (g) ;

m3 : masse de la prise d'essai après calcination au four (g) ;

MO : Matière organique en pourcentage (%).

### 2.1.7. Carbone organique

Le dosage du carbone organique est effectué selon la norme (NF P 94-055). Le principe consiste à déterminer, par un procédé chimique, la teneur en carbone d'un échantillon de sol. Une prise d'essai est mélangée à une solution oxydante (bichromate de potassium) de quantité connue. Une fois l'oxydation réalisée, il est procédé au dosage par le sel de mohr en présence de diphénylamine. Le carbone organique est calculé à partir de l'équation suivante :

$$CO \% = (y - x) * 0,615 / P \quad (11)$$

où : y : quantité en ml de sel de mohr ayant servi à réduire tout le volume de bichromate de potassium du témoin ;

x : quantité en mol de sel de mohr ayant servi à réduire l'excès de bichromate de potassium de l'essai ;

(y - x) : quantité en ml de sel de mohr ayant servi à réduire le volume du bichromate de potassium qui a servi à oxyder le carbone organique ;

P : prise d'essai en g.

### 2.1.8. Mesure de pH

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

## 2.2. Extraction des hydrocarbures

L'extraction des hydrocarbures du sol a été réalisée dans un extracteur à ultrason à température ambiante en utilisant le solvant dichlorométhane par la méthode de bi-lavage. Le mélange (dichlorométhane + extrait) est filtré au préalable, la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) du sol est réalisée par pesée de l'extrait recueilli après évaporation du solvant en utilisant un rotavapeur (Annexe 2).

## 2.3. Dosage d'oxydant résiduel

La mesure de permanganate résiduel dans le sol s'effectue à l'aide d'un spectromètre UV-VIS à  $\lambda = 525\text{nm}$  (Annexe 3). D'autre part, le persulfate résiduel est dosé par la méthode iodométrique (Annexe 4).

## *Partie 3: résultats et discussion*

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité d'un traitement en phase solide par oxydation chimique d'un sol pollué par un mélange d'hydrocarbures et de fuels à une concentration d'hydrocarbure de 31g/kg de sol sec. Les essais sont réalisés dans des systèmes sacrificiels avec un taux d'humidité de 30% sous des conditions abiotiques et aérobies.

Le suivi de la dépollution du sol contaminé est effectué à partir des mesures de divers paramètres en cours d'expérimentation tels que les hydrocarbures totaux (TPH) par gravimétrie, le pH et l'humidité.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes proposés d'étudier la performance et l'influence de la dose d'un oxydant sur l'efficacité de l'enlèvement des hydrocarbures du sol. A ce titre, nous avons choisi le permanganate de potassium et le persulfate de sodium comme oxydants.

La mise au point d'un procédé de remédiation des sols par des produits pétroliers passe au préalable par la caractérisation du sol, la détermination de facteurs pouvant interférer avec ou conditionner la réaction d'oxydation, et enfin l'étude de la cinétique de dégradation.

### 3.1. Caractéristiques physico-chimiques du sol

Le sol contaminé a été prélevé à proximité d'une pompe à essence, localisée à 36°11'26,01" Nord, 3°11'08,00" Est dans la commune de Dar El Beida à 16 Km à l'ouest d'Alger.

Les prélèvements de sol ont été effectués selon la Norme AFNOR X31-100 à une profondeur de 0-20cm. Le sol a été séché à l'air libre puis tamisé à travers un tamis de 0.8mm d'ouverture puis homogénéisé par la méthode des quartiers, pour être enfin conservé à une température de 4°C jusqu'à son utilisation.

Les caractéristiques physico-chimiques du sol étudié sont présentées dans le tableau 3.1. La détermination de ces caractéristiques est d'une grande importance puisqu'elle nous donne une idée préliminaire sur son occupation de l'espace pour un traitement donné ; en particulier dans le cas des traitements ex situ, sur les performances de l'aération dans le cas de traitement in situ ou dans des réacteurs en phase solide et sur son comportement vis-à-vis de l'eau.

Tableau 3.1 : Caractéristiques Physico-chimiques du sol

Caractéristique	Mesure
Argile(%)	15,11
Limons(%)	28,89
Sable(%)	56,0
Texture	Limono-sableuse
Porosité	0,41
Perméabilité (cm/s)	$5.56.10^{-5}$
D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	2
D <sub>60</sub> ( $\mu\text{m}$ )	200
Coefficient d'uniformité (D <sub>60</sub> /D <sub>10</sub> )	100
pH	8,27
Taux d'humidité (%)	4,2
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,61
MO (%)	5,97
CO (%)	2,08

Les résultats de l'analyse granulométrique par tamisage et sédimentométrie mettent en évidence une texture limono-sableuse en référence au triangle textural des sols (**USDA, 1999**). La texture d'un sol influence de nombreuses propriétés dont la porosité, la perméabilité mais également la teneur en eau.

Les résultats de mesure du coefficient de perméabilité corroborent la texture limono-sableuse du sol étudié. En effet, il est établi que les sables fins, les limons (silts), les mélanges de sable, limon et argile présentent des coefficients de perméabilité compris entre  $10^{-8}\text{m/s}$  et  $10^{-5}\text{m/s}$  (**Robert, 1996**). Le coefficient de perméabilité est de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}\text{m/s}$  pour les graviers et gravillons et de  $10^{-9}$  à  $10^{-12}\text{m/s}$  pour les argiles, ce qui traduit bien les différences de comportement. Le coefficient d'uniformité (Cu), supérieur à 2, met en évidence un sol hétérogène à granulométrie étalée.

Le pH du sol est légèrement alcalin et est par conséquent favorable à la croissance de microorganismes qui pourraient interférer avec la réaction d'oxydation chimique du substrat carboné.

Il découle du taux de matière organique ; inférieur à 10% ; que le sol peut être considéré comme minéral (**Brusseau, 1989**).

### 3.2. Traitement du sol

Ce travail de fin d'études vise la détermination des conditions optimales pour l'enlèvement des hydrocarbures du sol par oxydation chimique. Nous avons choisi de travailler avec deux oxydants ; le permanganate de potassium et le persulfate de sodium.



La méthodologie consiste tout d'abord à utiliser des microcosmes (flacons) d'une capacité de 30ml dans lesquels sont introduits 10g de sol pollué. Le protocole expérimental adopté est le suivant :

Les microcosmes sont supplémentés avec de chlorure de mercure ( $\text{HgCl}_2$ , 4%) pour inhiber toute dégradation biologique des hydrocarbures. La concentration d'utilisation de chlorure de mercure à 4% a été préalablement déterminée à partir de données bibliographiques au niveau de laboratoire (**Venny et al, 2012**).

L'oxydant est ensuite introduit avec de l'eau distillée pour assurer un taux d'humidité de 30%. Le système ainsi obtenu est agité pendant 20 minutes pour assurer l'hydratation du sol et un mélange intime entre les particules de sol et les produits chimiques introduits. La réaction d'oxydation est effectuée dans les conditions de pH naturel du sol.

Différentes masses d'oxydant sont rajoutées aux échantillons de sol de manière à obtenir des concentrations d'oxydant allant de 10 à 300g/kg sol sec. Pour chaque dose d'oxydant, plusieurs microcosmes sacrificiels sont ainsi préparés, le temps de contact allant de 2 jours à 4 semaines.

Ces systèmes sont régulièrement agités et aérés de temps en temps pour éviter toute explosion due à une accumulation de gaz. Les microcosmes, recouverts de papier aluminium, sont tenus à l'abri de la lumière afin d'éviter la réaction de photo-oxydation.

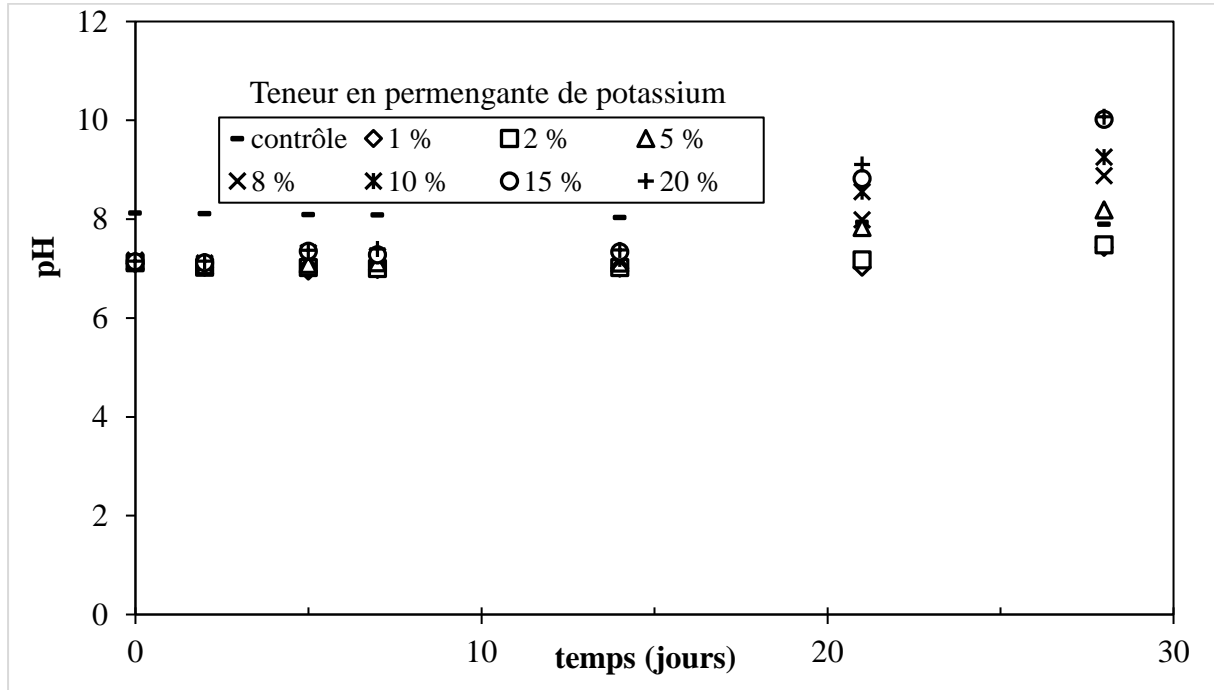
Afin de comparer l'efficacité de l'oxydation chimique à l'atténuation naturelle, des témoins ont été utilisés dans les deux cas.

Des mesures en cours d'expérimentation de divers paramètres (hydrocarbures pétroliers totaux (TPH), teneur en oxydant, pH et taux d'humidité) permettent de réaliser un suivi régulier des conditions régnant dans les microcosmes au cours du temps.

### 3.2.1. Oxydation par le permanganate de potassium

#### 3.2.1.1. pH

La variation du pH au cours du temps dans les différents systèmes est représentée sur la figure 3.1. Le pH est mesuré juste après introduction des réactifs, tous les deux trois jours la première semaine et ensuite toutes les semaines.

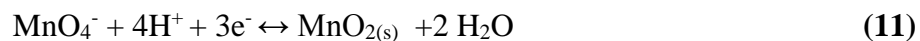


**Figure 3.1: Evolution de pH au cours du temps avec la dose de permanganate**

Il ressort des différents essais que l'oxydation par le permanganate ne génère pas de variations significatives du pH qui reste plus au moins constant durant les deux premières semaines de traitement, compris entre 7,0 et 7,4. Après cette période, les variations de pH sont plus importantes, pouvant aller de 5 à 43 % de sa valeur initiale.

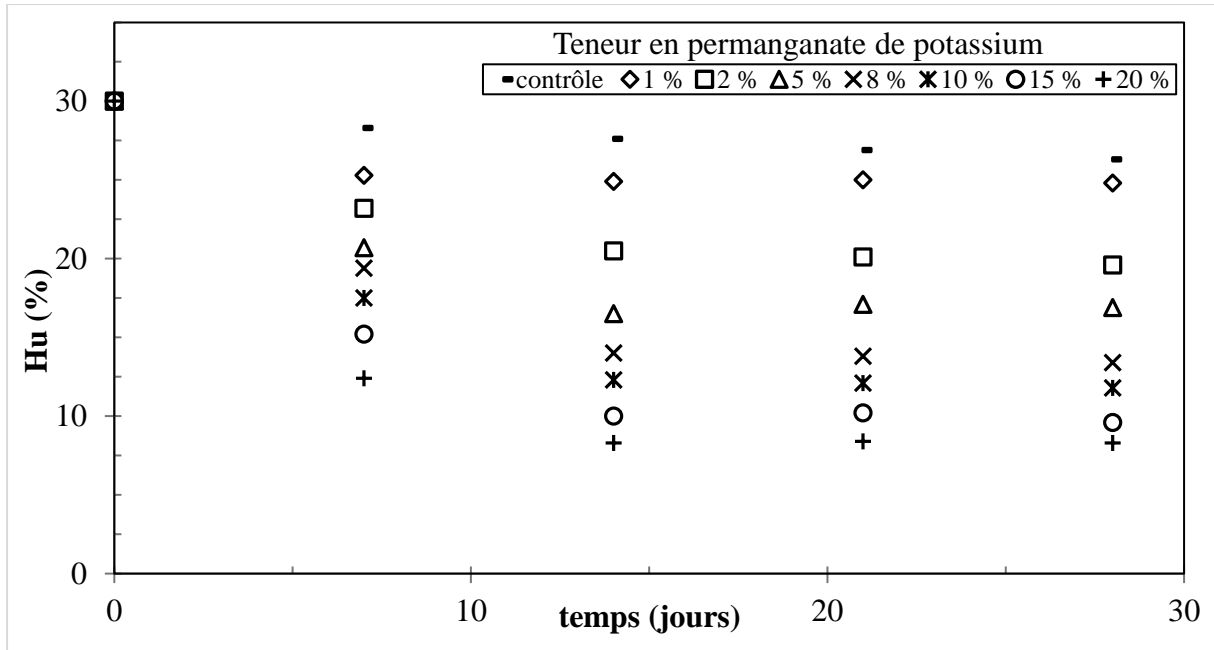
Cette augmentation du pH est d'autant plus élevée que la dose d'oxydant est grande. Cela est probablement dû à la production d'entités qui ont un caractère basique.

Par ailleurs, le pH reste toujours dans un intervalle tel que le permanganate puisse réagir avec les hydrocarbures du sol (Touzé et al, 2005) suivant la réaction 11 :



#### 3.2.1.2. Taux d'humidité

De la même façon que pour le pH, nous avons suivi l'évolution du taux d'humidité au cours du temps, en effectuant des mesures après chaque prélèvement (Figure 3.2).



**Figure 3.2: Evolution temporelle de l'humidité du sol dans le cas de permanganate**

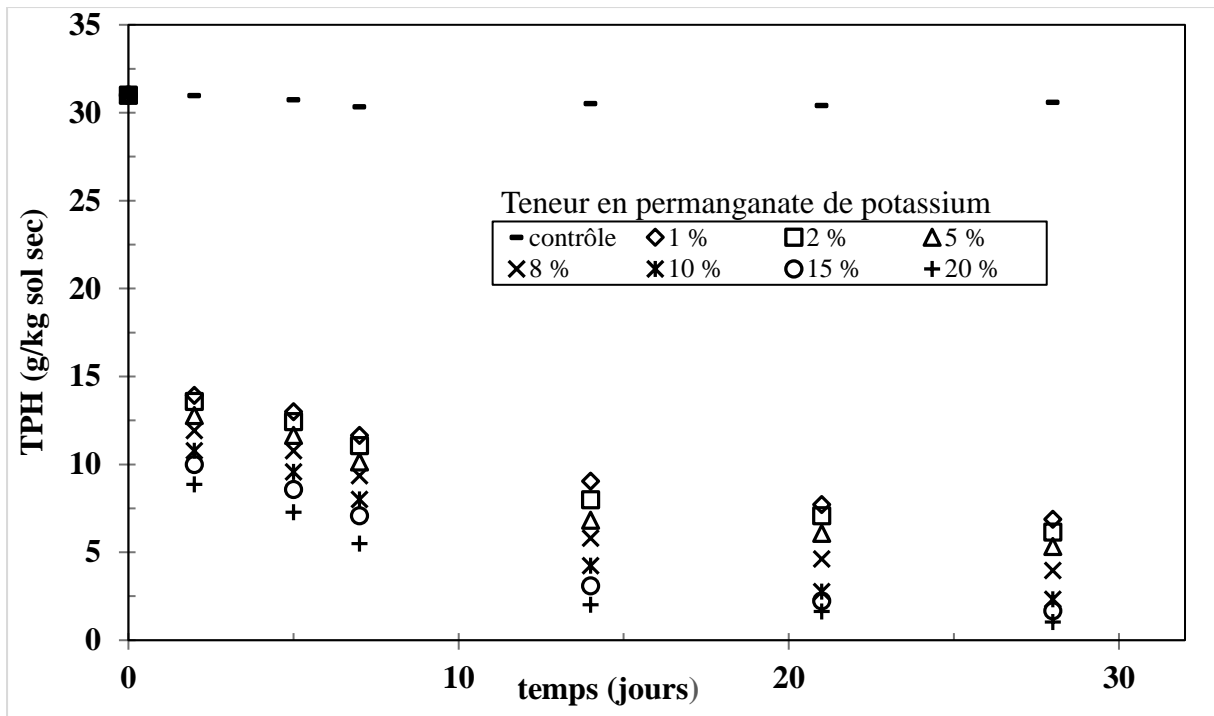
Nous pouvons remarquer que le taux d'humidité diminue en augmentant la dose d'oxydant. Cette diminution est à titre d'exemple de l'ordre de 15% pour une dose de  $\text{KMnO}_4$  de 1% et est de 58% pour une dose de 20% de  $\text{KMnO}_4$  après une semaine de traitement.

Dans tous les cas, l'oxydation des hydrocarbures du sol par le permanganate s'accompagne d'une diminution du taux d'humidité entre 15 et 72%. Cela pourrait être expliqué par la consommation des molécules d'eau au cours de la réaction, les pertes dues à l'évaporation étant relativement faibles. En effet, en l'absence d'oxydant, les résultats de suivi de la teneur en humidité mettent en évidence des taux d'évaporation de l'ordre de 6-12 %.

### 3.2.1.3. Enlèvement des hydrocarbures du sol

La détermination des hydrocarbures dans le sol nécessite leur extraction de la matrice du sol. L'extraction est effectuée dans un appareil à ultrason à température ambiante, ceci après un bi-lavage avec le dichlorométhane (Annexe 2).

Le suivi de l'abattement de la pollution à partir de la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) résiduels dans le temps pour les différents systèmes nous permet d'obtenir les résultats illustrés sur la figure 3.3:



**Figure 3.3: Evolution de l'oxydation de TPH par le permanganate.**

Les premiers résultats mettent en évidence que le permanganate de potassium pourrait être envisagé pour éliminer les hydrocarbures de la matrice du sol contaminé en comparaison avec les résultats obtenus pour le témoin.

Il ressort de la figure une diminution importante des teneurs en TPH la 1ère semaine de traitement pour les différentes doses de permanganate. A titre d'exemple, cette diminution est de l'ordre de 77% dans le cas d'une dose d'oxydant de 15%.

Au-delà, la diminution des TPH se fait plus lentement ; pour la même dose d'oxydant (15%), elle est de l'ordre de 56%, 27% et 25% après respectivement deux, trois et quatre semaines de traitement.

Enfin, plus la dose d'oxydant augmente, plus l'abattement des TPH est amélioré.

Pour estimer l'efficacité du traitement, nous avons déterminé les rendements d'élimination des hydrocarbures pour chaque dose à partir de la relation suivante :

$$\text{Enlèvement des hydrocarbures (\%)} = \frac{([\text{TPH}]_0 - [\text{TPH}]_f)}{[\text{TPH}]_0}$$

Où :

$[\text{TPH}]_0$  : concentration initiale des hydrocarbures (g/kg) ;

$[\text{TPH}]_f$  : concentration des hydrocarbures à l'instant t(g/kg).

Les figures 3.4, 3.5 et 3.6 représentent les rendements d'enlèvement des hydrocarbures au cours du temps pour les différentes doses de permanganate utilisées.

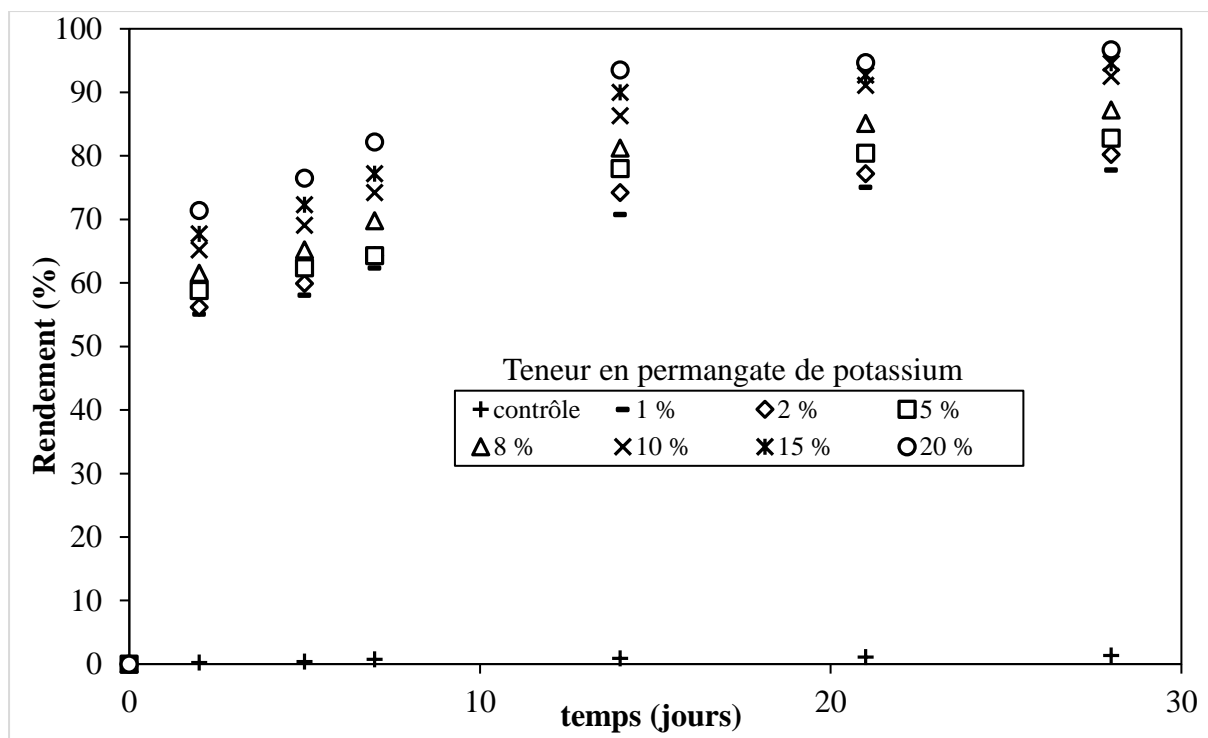


Figure 3.4: Evolution du rendement d'élimination au cours du temps

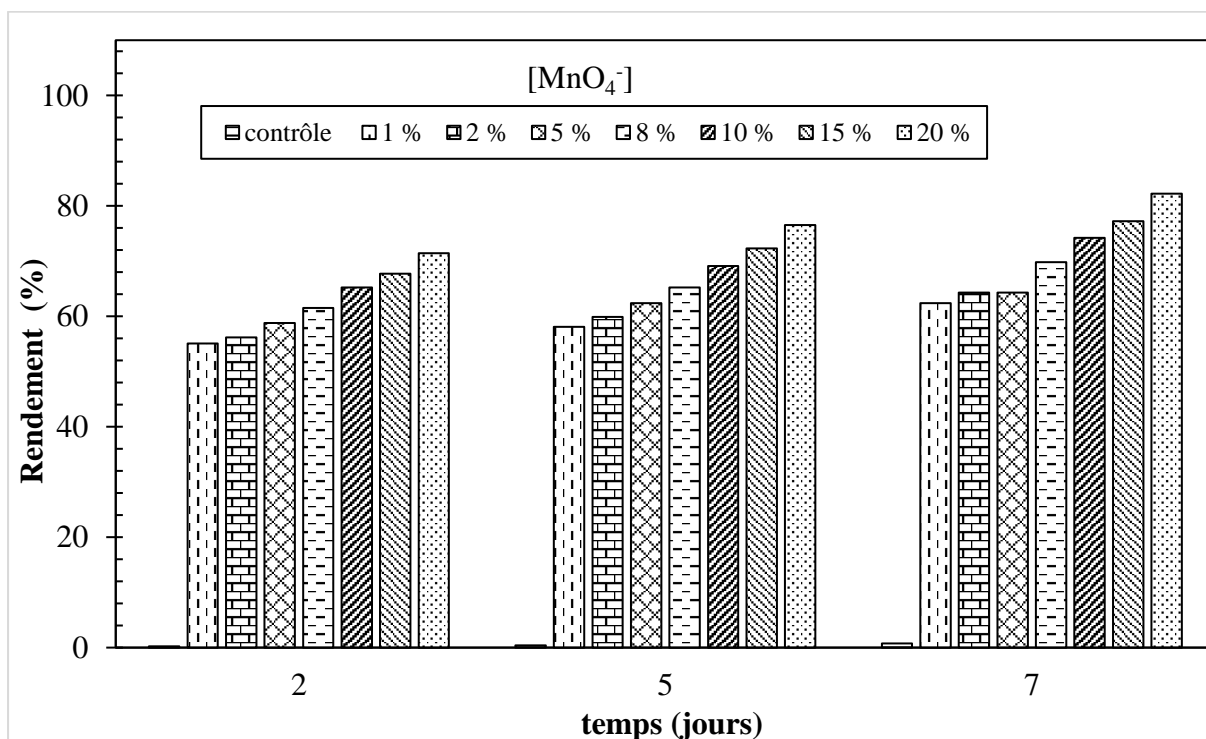
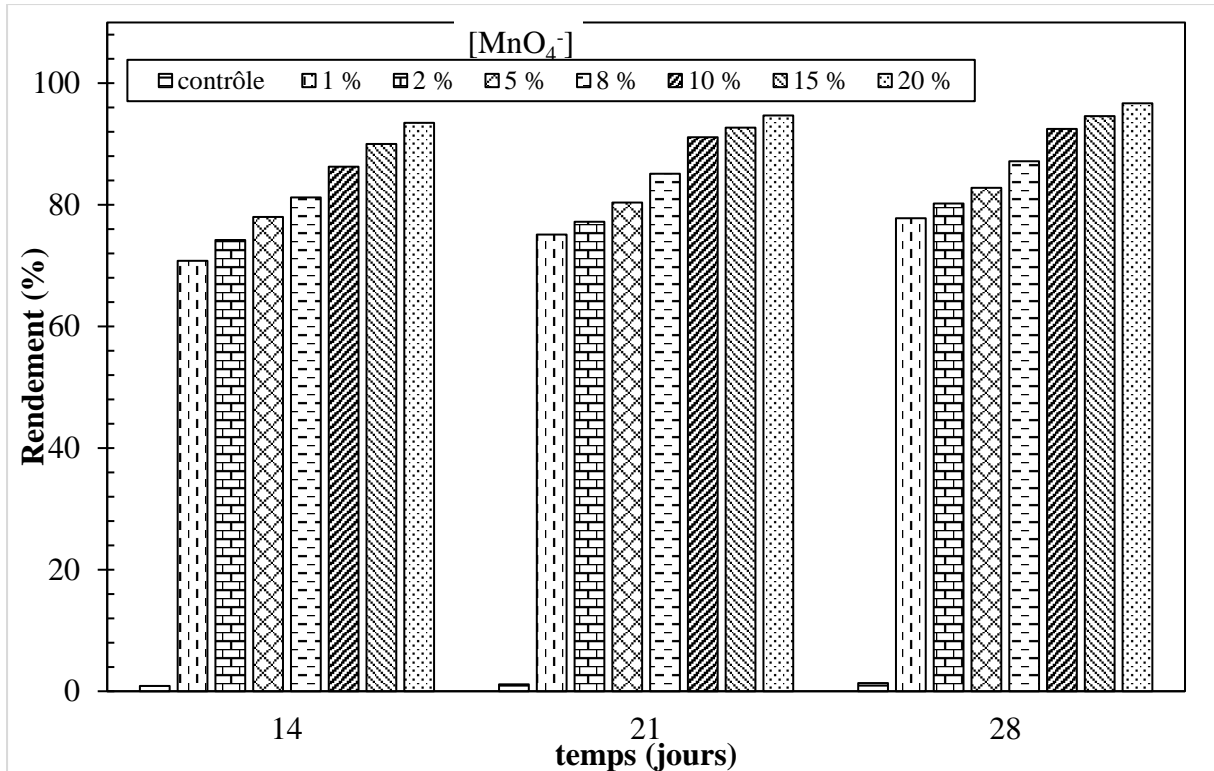


Figure 3.5: Comparaison des différents rendements dans le cas de permanganate la première semaine



**Figure 3.6: Comparaison des différents rendements dans le cas de permanganate après la première semaine de traitement.**

Nous pouvons remarquer que les rendements d'élimination des hydrocarbures sont importants, ils se situent entre 77 % et 96 % à la fin du traitement.

Les rendements évoluent considérablement durant la première semaine du traitement, plus de 60% des hydrocarbures du sol sont éliminés.

Au-delà, le taux d'abattement de la pollution se poursuit graduellement. La variation du taux d'enlèvement des hydrocarbures du sol est pratiquement constante comprise entre 13 et 16% indépendamment de la dose d'oxydant. Ce taux évolue peu durant les deux dernières semaines de traitements où les variations étant plus faibles, comprises entre 3 et 9 %.

Par ailleurs, le taux d'élimination augmente de façon significative avec la dose d'oxydant, il est de 75,1% pour le permanganate à 1% et est de 92,7% pour le permanganate à 15% après 3 semaines de traitement.

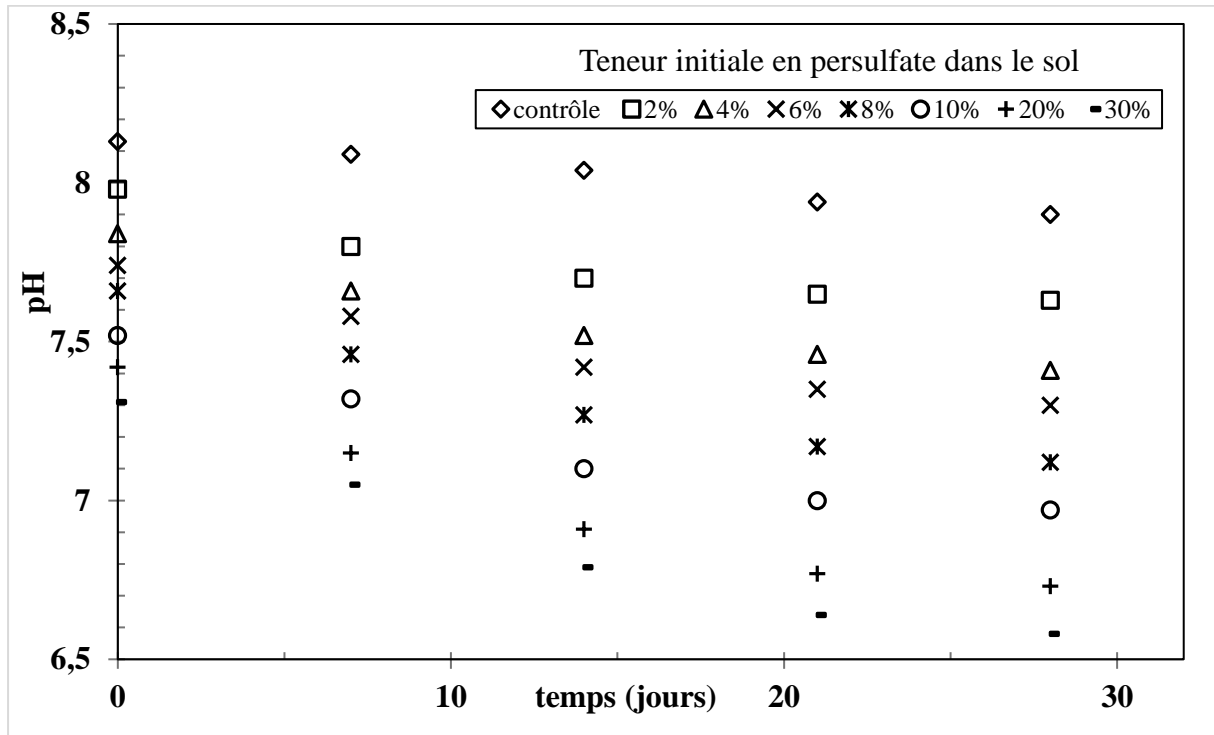
Le meilleur taux d'élimination des hydrocarbures est de 96.7%, il est obtenu pour une dose de 20 % et une durée du traitement de 4 semaines.

Ces résultats sont en parfait accord avec des études de décontamination des sols pollués par des HAP (pyrène 700 mg/kg et phénanthrène 1400 mg/kg) réalisée avec le permanganate. La dégradation complète des HAP a pu être atteinte avec des doses raisonnables de permanganate égales au double la demande stœchiométrique (De Souza e Silva et al, 2009). Ces travaux ont démontré que le taux d'abattement augmentait significativement avec la dose d'oxydant et la durée du traitement.

### 3.2.2. Oxydation par le persulfate de sodium

#### 3.2.2.1. pH

Le contrôle du pH est important. En effet, des modifications de pH pourraient affecter le rendement d'oxydation. Le pH du sol traité a été mesuré dans les différents systèmes. La figure 3.7 présente l'évolution du pH durant la période d'expérimentation.



**Figure 3.7: Evolution du pH au cours du temps pour les différentes doses de persulfate**

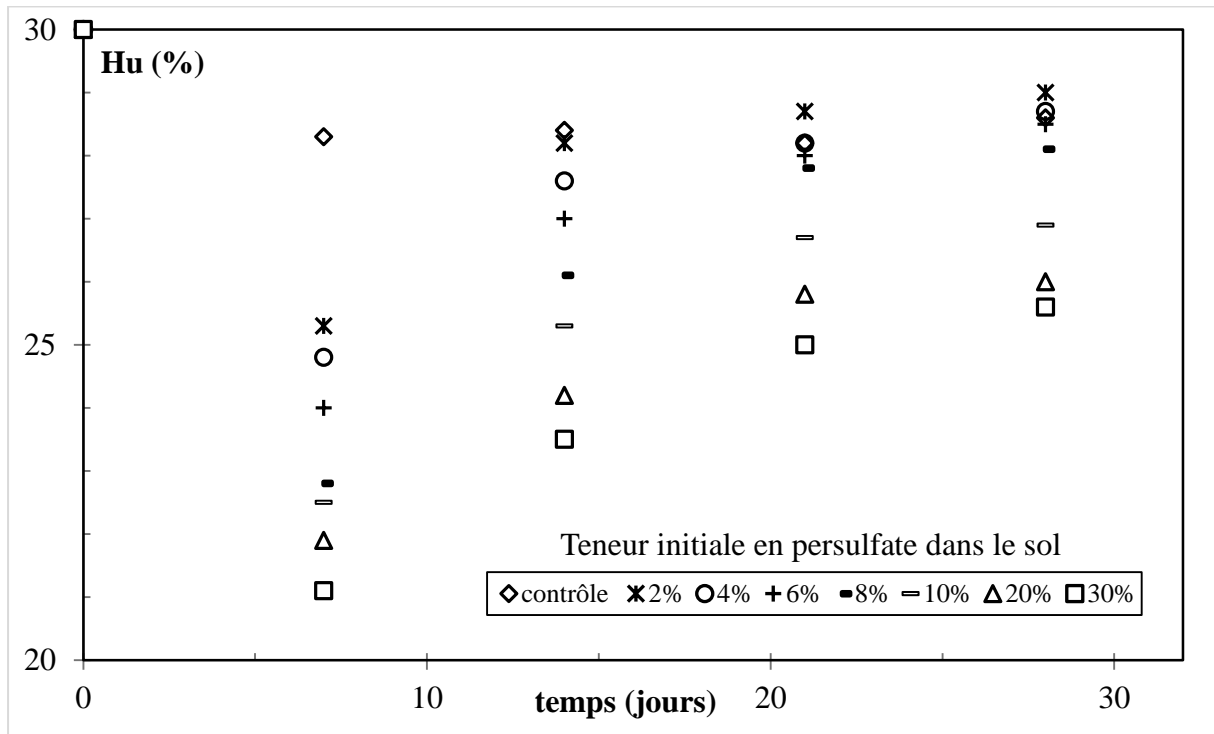
L'allure de l'évolution du pH au cours du temps est similaire pour tous les essais. Le pH diminue au cours du temps et tend à se stabiliser après trois semaines de traitement. Enfin, la diminution du pH est relativement plus importante pour des doses initiales élevées d'oxydant. Le pH du sol dans le cas du persulfate ; à l'inverse du permanganate ; demeure toutefois toujours dans le domaine de la neutralité entre 6,6 et 8,0.

La diminution des valeurs du pH dans les différents systèmes pourrait être attribuée à l'hydrolyse de l'ion persulfate mais également à la production des protons dans le milieu réactionnel. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par **Huang et al (2005)** dans le cas de l'oxydation des COV.

#### 3.2.2.2. Taux d'humidité

Pour maintenir la teneur du sol en eau constante égale à 30% dans le but d'une part, de compenser les pertes par évaporation et d'assurer d'autre part les conditions pour un meilleur contact polluants - oxydant, nous avons suivi l'évolution temporelle du taux d'humidité pour les différents systèmes. Le taux d'humidité du sol a été réajusté de nouveau à sa valeur initiale par l'ajout de la quantité d'eau appropriée pour chaque système.

Les résultats des mesures effectuées pour les différents systèmes sont regroupés dans la figure 3.8 :



**Figure 3.8: Evolution temporelle de l'humidité du sol dans le cas de persulfate**

D'après les graphes obtenus, nous remarquons que le taux d'humidité diminue considérablement. Cette diminution est de l'ordre de 15 à 30 % pour les différents systèmes après 7 jours de traitement. Au-delà de 15 jours, et malgré le réajustement du taux d'humidité, ce dernier diminue de manière moindre que la précédente. La variation est comprise entre 2 et 8 %.

Cette différence de diminution est probablement due aux concentrations élevées des espèces présentes initialement dans le milieu par rapport à celles qui sont toujours présentes après, qui génère une forte réactivité qui pourrait être expliquée par une forte consommation des molécules d'eau.

D'autre part, avec l'augmentation de la dose de persulfate mise en jeu, le taux d'humidité diminue de façon significative. Cela confirme l'hypothèse de la consommation des molécules d'eau par les réactifs.

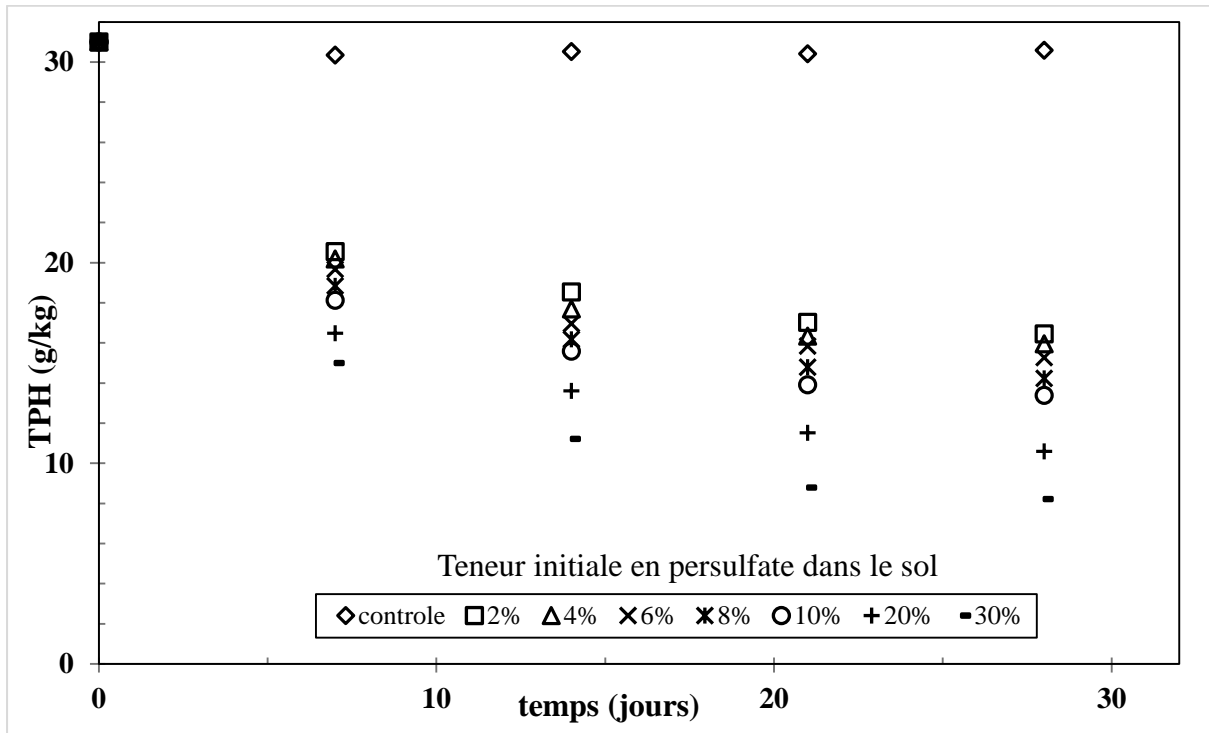
Par ailleurs, en l'absence d'oxydants, les résultats de suivi de la teneur en humidité mettent en évidence des taux d'évaporation négligeables de l'ordre de 4-6 %.

### 3.2.2.3. Enlèvement des hydrocarbures

Après traitement, l'extraction des polluants organiques de la matrice du sol a été effectuée avec du dichlorométhane par ultrason à température ambiante (Annexe 2).



Le suivi de l'enlèvement des polluants organiques à partir de la détermination des hydrocarbures totaux (TPH) dans le temps pour les différents systèmes nous a permis d'obtenir les résultats suivants illustrés sur la figure 3.9.



**Figure 3.9: Evolution des TPH du sol, oxydés par le persulfate.**

En comparaison avec les résultats obtenus pour le témoin, il est clair que le traitement des sols pollués par les hydrocarbures en utilisant le persulfate de sodium comme oxydant est faisable.

Le suivi de l'évolution des TPH dans le temps pour les différents systèmes met en évidence une importante diminution de la pollution les 14 premiers jours, en particulier pour les doses élevées de persulfate. Après 14 jours de traitement, cette diminution des TPH est moindre et se fait plus lentement pour se stabiliser ensuite.

Pour estimer l'efficacité du traitement, nous avons déterminé les rendements d'élimination des TPH pour chaque système à partir de la relation suivante :

$$\text{Taux d'enlèvement des hydrocarbures (\%)} = \frac{([\text{TPH}]_0 - [\text{TPH}]_f)}{[\text{TPH}]_0}$$

Où :

$[\text{TPH}]_0$  : concentration initiale de la pollution carbonée (g/kg) ;

$[\text{TPH}]_f$  : concentration de la pollution carbonée à l'instant t (g/kg).

Les figures (III.10, III.11) représentent les rendements d'enlèvement des hydrocarbures au cours du temps pour les différents systèmes.

L'oxydation par le persulfate de sodium génère une importante réduction de la teneur en TPH les 14 premiers jours du traitement ; plus de 40% des hydrocarbures totaux ont été éliminés.

Le processus de dégradation se poursuit ensuite graduellement ; les variations du rendement d'élimination étant comprises entre 12 et 17%.

Nous remarquons que le taux d'enlèvement des hydrocarbures totaux du sol augmente avec la quantité de persulfate introduite. A titre d'exemple, le taux d'enlèvement des TPH est de 48,5% pour une dose de persulfate de 4 % et de 65,8% pour une dose de 20% après 4 semaines de traitement.

Le meilleur taux d'enlèvement des TPH est de 73,3%, il est obtenu pour une dose initiale de persulfate de 30%.

Peu d'études ont porté sur le traitement des sols contaminés par des hydrocarbures par oxydation chimique avec le persulfate (Nadim et al, 2006 ; Ferrarese et al, 2008).

Les résultats sont très variables en fonction du niveau de contamination, du vieillissement, des propriétés de la matrice traitée, de la dose d'oxydant et du type de réacteur utilisé. Le persulfate a parfois été activé en augmentant la température à environ 40°C, en ajoutant du fer II couplé à un agent chélatant (EDTA) ou en le mélangeant avec du peroxyde d'hydrogène (Lemaire, 2011).

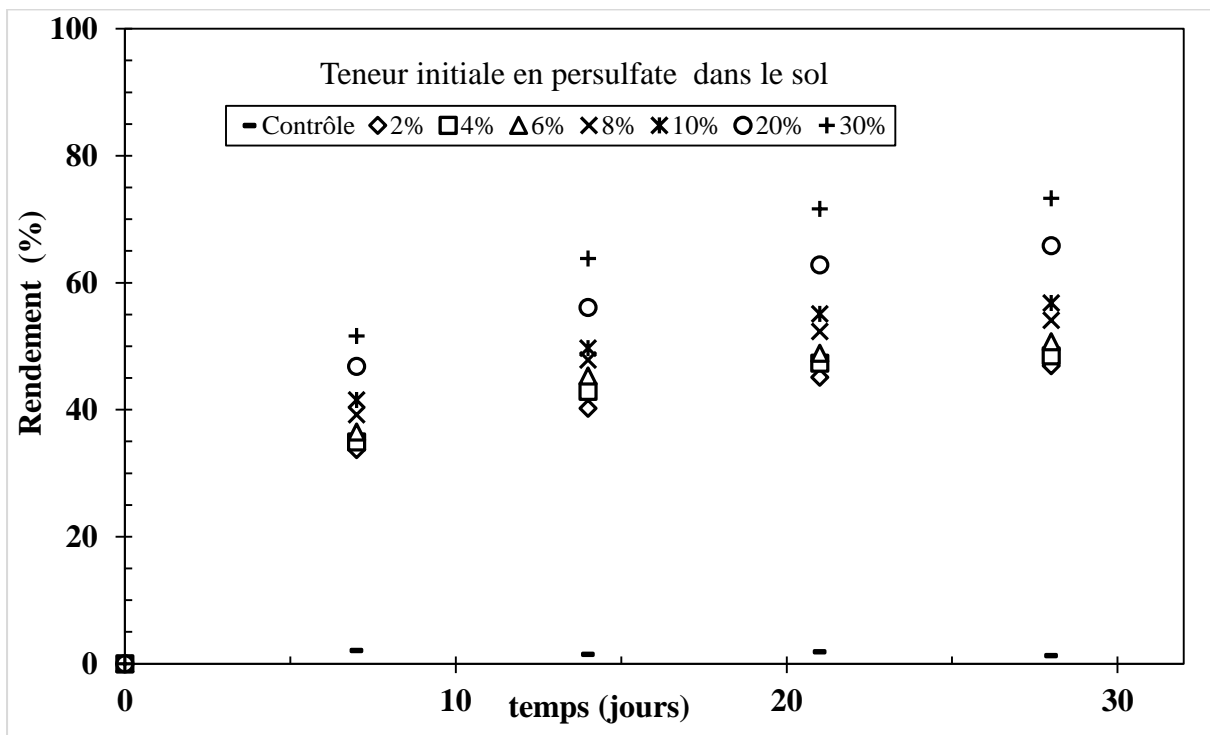


Figure 3.10 : Rendement d'élimination des TPH du sol par le persulfate

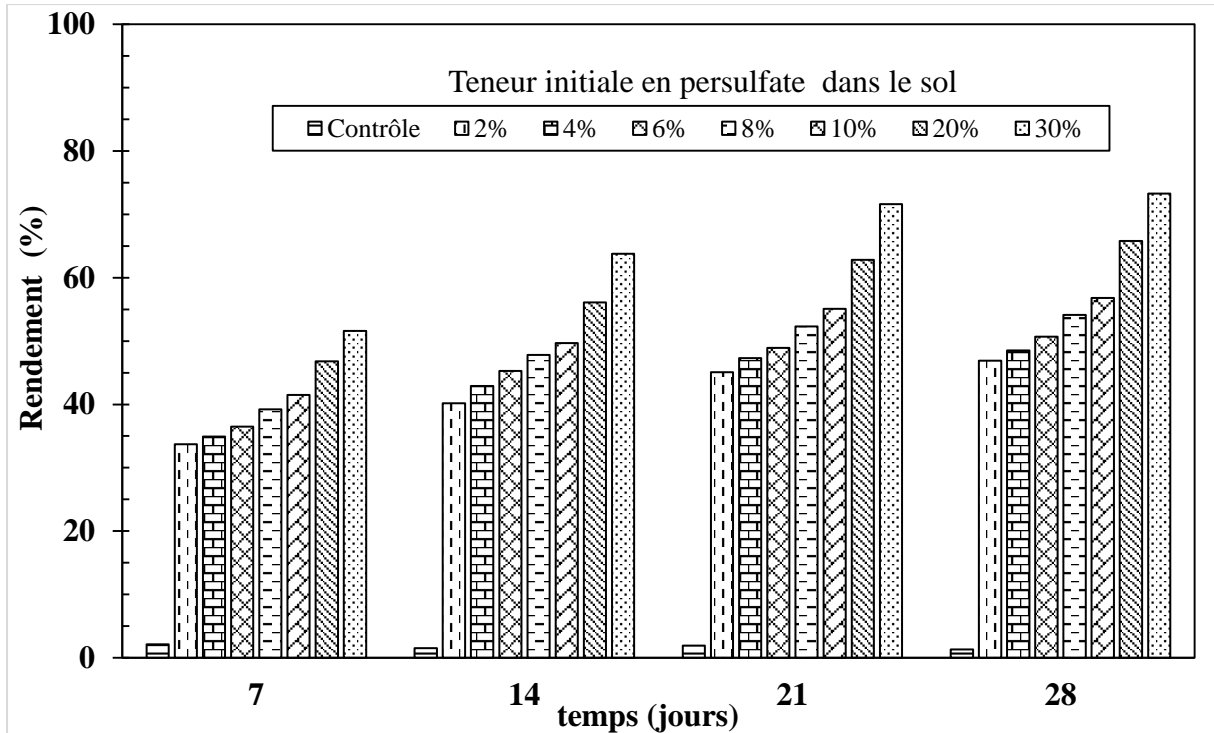


Figure 3.11: Comparaison entre les rendements des différentes doses

### 3.2.3. Cinétique de dégradation des TPH

Dans cette partie, nous cherchons à quantifier la loi de vitesse de la réaction de dégradation des TPH du sol par oxydation chimique.

La cinétique chimique permet de définir la « loi de vitesse » ou débit spécifique de transformation chimique d'une réaction. Dans le cas des réactions homogènes, il s'agit de la quantité d'un actif transformée par unité de temps et rapportée au volume du mélange réactionnel en cours de réaction (**Levenspiel, 1972**). La vitesse de réaction est généralement exprimée sous la forme :

$$r = k \prod_{i=1}^n C_i^{\alpha_i}$$

Où :

$r$  : la vitesse de réaction ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ) ;

$C_i$  : la concentration des  $i$  composés actifs ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),

$\alpha_i$  : l'ordre partiel de la réaction pour le composé  $i$ ,

$k$  : la constante de vitesse, indépendante de la composition, mais fonction de la température.

La vitesse de dégradation des TPH du sol par oxydation chimique s'écrirait alors :

$$r = \frac{-d[\text{TPH}]_t}{dt} = k [\text{TPH}]_t^a [\text{Oxydant}]_t^b$$

Où :

$[\text{TPH}]_t$  : la concentration des TPH à l'instant  $t$  ( $\text{g.kg}^{-1}$ )

$[\text{Oxydant}]_t$  : la concentration de l'oxydant à l'instant  $t$  ( $\text{g.kg}^{-1}$ )

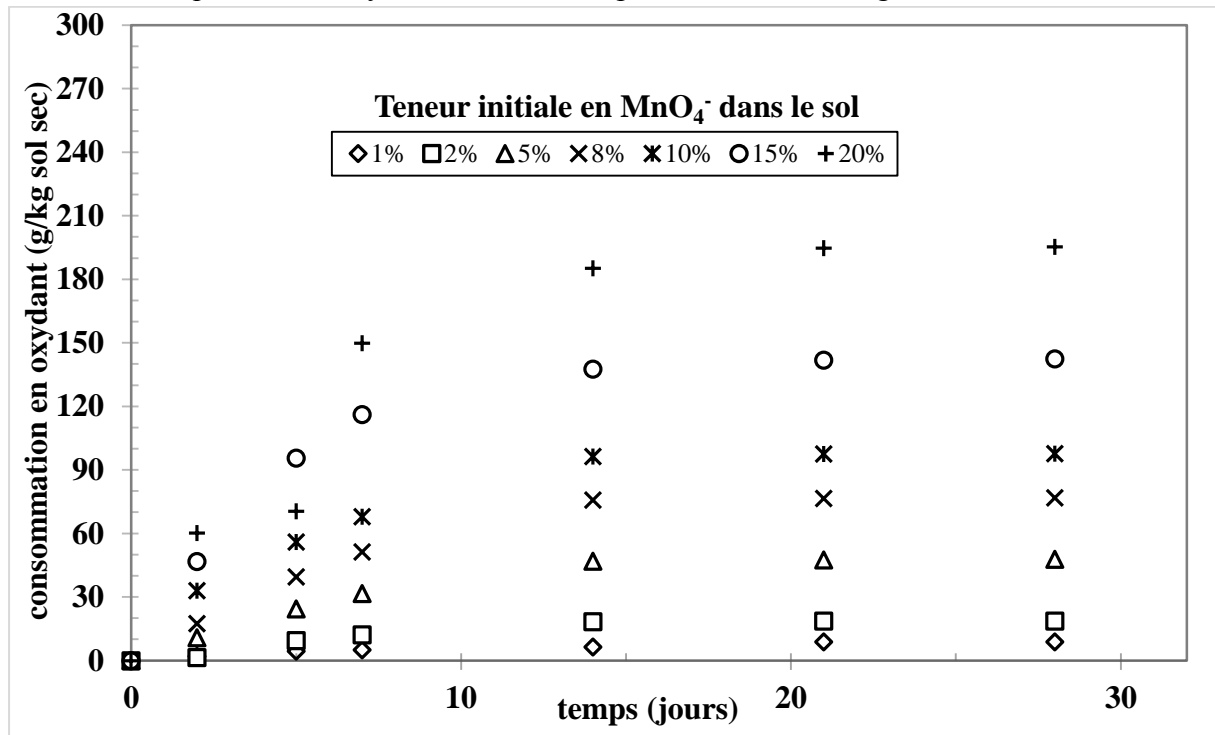
a et b sont les ordres partiels par rapport aux TPH et l'oxydant respectivement.

La détermination expérimentale de la vitesse de réaction chimique est basée sur la mesure des variables expérimentales en l'occurrence les teneurs résiduelles en oxydant et en polluant.

### 3.2.3.1. Oxydation par le permanganate

Avant d'entamer la modélisation de la cinétique de la dégradation des hydrocarbures du sol, nous nous intéresserons à l'évolution temporelle de l'oxydant dans le sol.

A partir des résultats de mesure des teneurs résiduelles de permanganate, nous avons déterminé les quantités d'oxydants consommés présentées dans la figure 3.12 :



**Figure 3.12: Evolution temporelle de la consommation de permanganate pour les différents systèmes.**

Il en découle de la figure 3.12 que la consommation du permanganate est très rapide les deux premières semaines pour les différentes doses. Elle est d'autant plus rapide que la teneur initiale de permanganate est grande.

Au-delà de 15 jours, la consommation du permanganate diminue considérablement pour s'annuler après trois semaines de traitement.

La cinétique de dégradation étant conditionnée par l'évolution des concentrations des réactifs, nous nous sommes donc intéressés aux deux premières semaines du traitement pour l'étude de la cinétique de dégradation.

A cet effet, nous avons déterminé les vitesses de dégradation des hydrocarbures totaux dans le temps pour les différents essais d'oxydation par le permanganate à partir des tracés et

calculs des pentes à partir de la tangente à la courbe donnant l'évolution temporelle des TPH à un temps donné.

Peu de travaux se sont intéressés à l'étude de la cinétique de dégradation de mélanges d'hydrocarbures par le permanganate.

En général, lorsque deux ou plusieurs réactifs sont en présence, deux ou trois méthodes sont utilisées. Dans les méthodes intégrale et différentielle, des hypothèses sont émises sur les ordres partiels par rapport aux réactifs impliqués. La deuxième méthode de la dégénérescence d'ordre repose sur la présence d'un des constituants avec un large excès dans le mélange initial. La concentration du réactif en excès ne varie pratiquement pas au cours du temps.

Aussi, en l'absence de données relatives à cette cinétique et du fait que les conditions ne sont pas celles de la dégénérescence d'ordre pour ramener l'étude à une équation fonction d'une seule concentration nous avons supposé plusieurs modèles:

- Modèle 1 :  $a = 1$  et  $b = 1$   $k_{KMnO_4, 1}$  (kg/g.j)
- Modèle 2 :  $a = 1$  et  $b = 2$   $k_{KMnO_4, 2}$  (kg<sup>2</sup>/g<sup>2</sup>.j)
- Modèle 3 :  $a = 2$  et  $b = 1$   $k_{KMnO_4, 3}$  (kg<sup>2</sup>/g<sup>2</sup>.j)
- Modèle 4 :  $a = 2$  et  $b = 2$   $k_{KMnO_4, 4}$  (kg<sup>3</sup>/g<sup>3</sup>.j)

La représentation de la vitesse (r) de dégradation des hydrocarbures totaux suivant les différents modèles considérés pour les différents essais nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

**Tableau 3.2 : Constantes cinétiques d'oxydation des hydrocarbures totaux par le permanganate**

[KMnO <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> (%)	Modèle 1		Modèle 2		Modèle 3		Modèle 4	
	$k_{KMnO_4, 1}$	R <sup>2</sup>	$k_{KMnO_4, 2}$	R <sup>2</sup>	$k_{KMnO_4, 3}$	R <sup>2</sup>	$k_{KMnO_4, 4}$	R <sup>2</sup>
1	0,053	0,806	0,0058	0,905	0,002	0,970	0,0002	0,987
2	0,024	0,863	0,0013	0,907	0,0009	0,951	0,00005	0,993
5	0,012	0,888	0,0003	0,950	0,0004	0,991	0,000009	0,996
8	0,006	0,959	0,00008	0,995	0,0002	0,989	0,000003	0,982
10	0,0047	0,961	0,00005	0,995	0,0002	0,994	0,000002	0,991
15	0,0035	0,981	0,00002	0,996	0,0001	0,996	0,0000008	0,991
20	0,0035	0,979	0,00002	0,993	0,0001	0,984	0,0000006	0,978

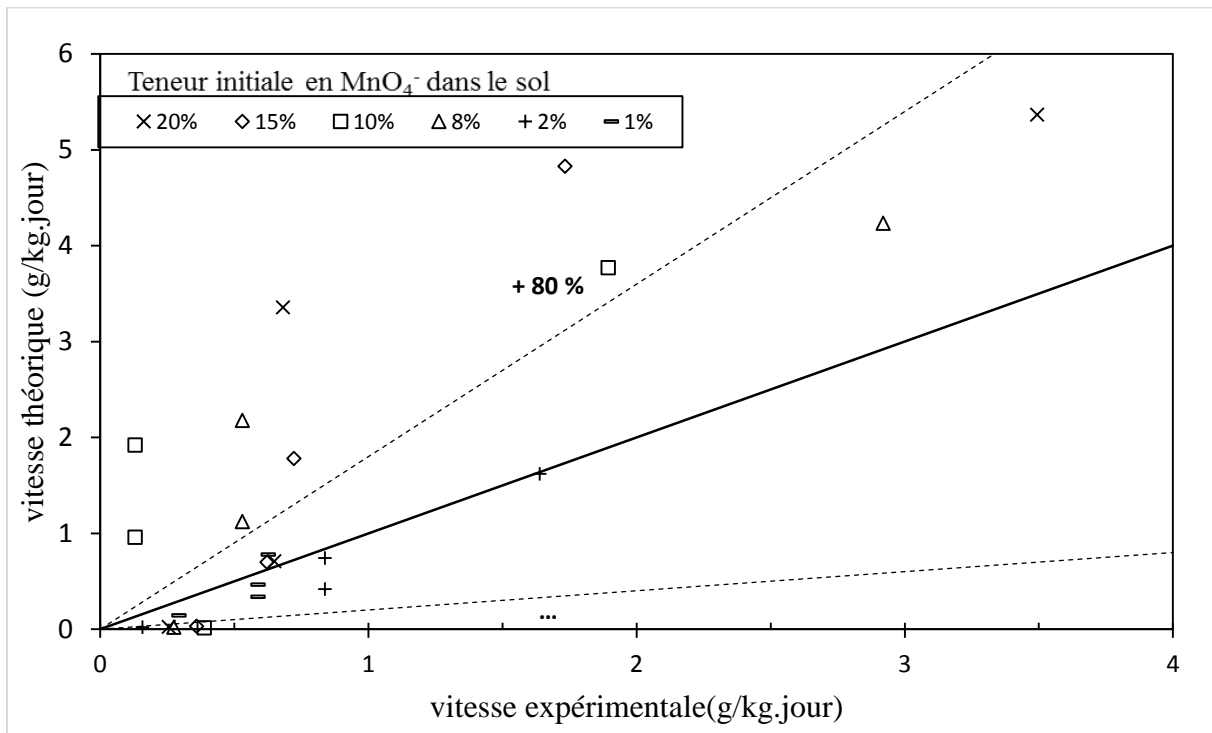
L'examen des coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>) déterminés par régression linéaire ; plus proches à 1 ; pour les doses 1, 2 et 5% indiquent que le modèle cinétique de dégradation de second ordre par rapport à chaque réactif (TPH, Oxydant) (modèle 4) serait le mieux adapté pour décrire la dégradation des hydrocarbures totaux du sol.

De la même manière, les coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>) pour les doses 8, 10, 15 et 20% indiquent que le modèle cinétique de dégradation d'ordre un par rapport aux TPH et d'ordre

deux par rapport à l'oxydant est le mieux adapté pour décrire la dégradation des hydrocarbures du sol étudié. En référant aux coefficients de corrélation, les autres modèles cinétiques donnent des résultats qui sont statistiquement valables dans ce cas.

A l'inverse, l'examen des constantes cinétiques et les variations très significatives de ces dernières mettent en évidence que les modèles adoptés ne sont pas appropriés, à l'exception à priori du modèle 3 qui donne des valeurs de  $k$  de même ordre de grandeur ( $k = 10^{-4}$ )

La comparaison des résultats de vitesses d'enlèvement des hydrocarbures du sol expérimentales et théoriques ( $r=k [\text{TPH}]^2 [\text{MnO}_4]$ ) illustrés sur la figure III.13 confirme que ce modèle ne peut décrire la cinétique de l'oxydation des TPH par le  $\text{KMnO}_4$ .



**Figure 3.13: Comparaison des vitesses de dégradation expérimentale et théorique dans le cas de permanganate**

**Draga** (2009) a trouvé des ordres partiels de 2 par rapport au PCE et de 1,33 par rapport au  $\text{KMnO}_4$  avec une constante cinétique  $k=7,5 \cdot 10^{-5} (\text{m}^3/\text{mol}) 2,33 \cdot \text{s}^{-1}$  dans le cas d'un milieu saturé biphasique.

Dans le cas de traitement in situ, l'oxydation du gazoil par le permanganate à raison de 6% est caractérisée par une cinétique du pseudo-premier ordre et une constante cinétique  $k_{\text{gazoil}}$  de  $3,351 \cdot 10^{-2} \text{jour}^{-1}$  ( $R^2= 0.988$ ) pour une durée de traitement de 40 jours (**Yen et al, 2011**).

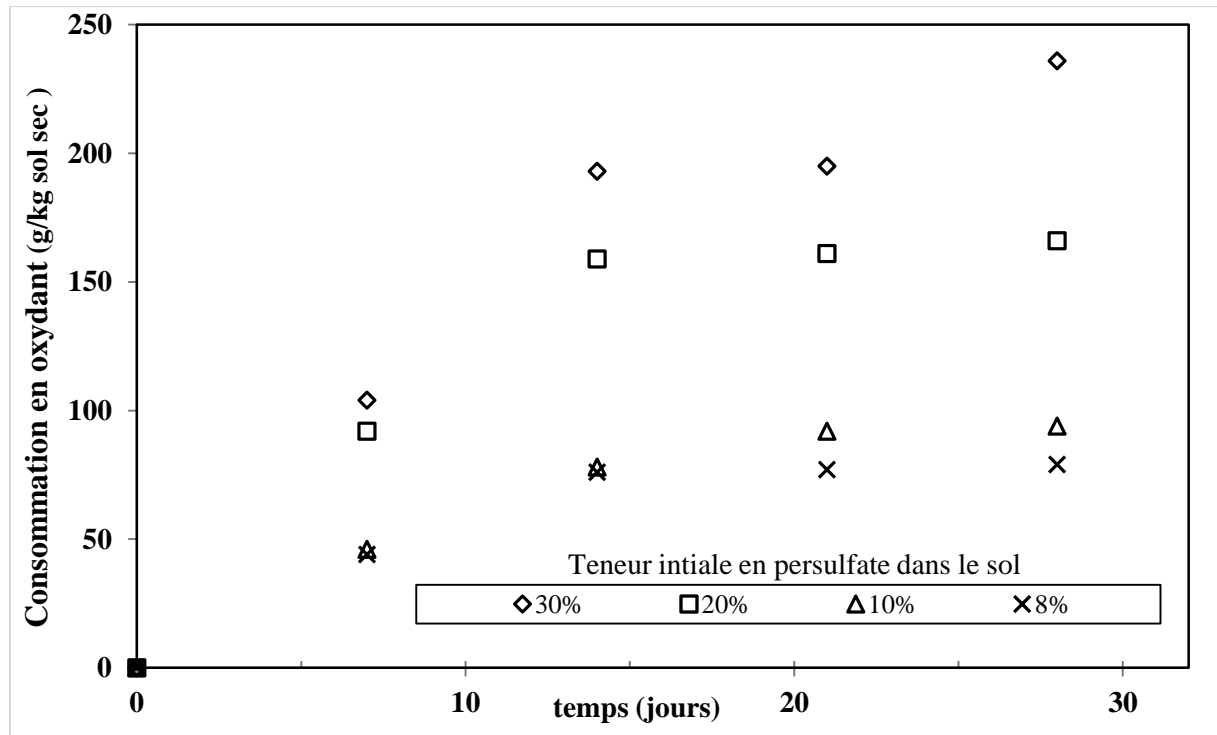
La disparité des résultats obtenus pourraient être attribués au mélange complexe d'hydrocarbures en présence, à l'âge de la pollution. Il n'existe pas, à notre connaissance, de référence ou de schéma réactionnel portant sur la cinétique de dégradation des composés complexes.

### 3.2.3.2. Oxydation par le persulfate

De la même manière que pour le permanganate, nous nous sommes intéressés à l'évolution temporelle de persulfate résiduel dans le sol.

A partir des résultats de mesure des teneurs résiduelles de persulfate, nous avons déterminé les quantités d'oxydants consommés présentées dans la figure 3.13. Ces résultats mettent en évidence des variations significatives de la quantité de persulfate consommé.

Dans le cas des doses initiales de 2, 4 et 6 %, nous remarquons une consommation totale de l'oxydantes, les teneurs résiduels en oxydant n'ont pu être détectés ; la limite de détection de persulfate par le KI de 4 % a été déterminé au préalable (Annexe 4).



**Figure III.14: Evolution temporelle de persulfate consommé au cours du temps pour les différents systèmes.**

Dans ce cas, les concentrations des deux réactifs (TPH et persulfate) mis en jeu varient au cours du temps et de fait empêchent d'utiliser la méthode d'isolement des réactifs dite d'Ostwald ou de dégénérescence de l'ordre global de réaction (Fabre, 1998).

Les équations différentielles ordinaires non linéaires obtenues qui décrivent le comportement du système ne peuvent pas être intégrées analytiquement pour déterminer l'ordre global de la réaction.

Pour cela, nous avons supposé différents ordres partiels pour l'ensemble des essais réalisés :

Modèle 1 :	a =1 et b =1	$k_{\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_8, 1}$ (kg/g.j)
Modèle 2 :	a =1 et b =2	$k_{\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_8, 2}$ (kg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> .j)
Modèle 3 :	a =2 et b =1	$k_{\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_8, 3}$ (kg <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> .j)
Modèle 4 :	a =2 et b =2	$k_{\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_8, 4}$ (kg <sup>3</sup> /g <sup>3</sup> .j)

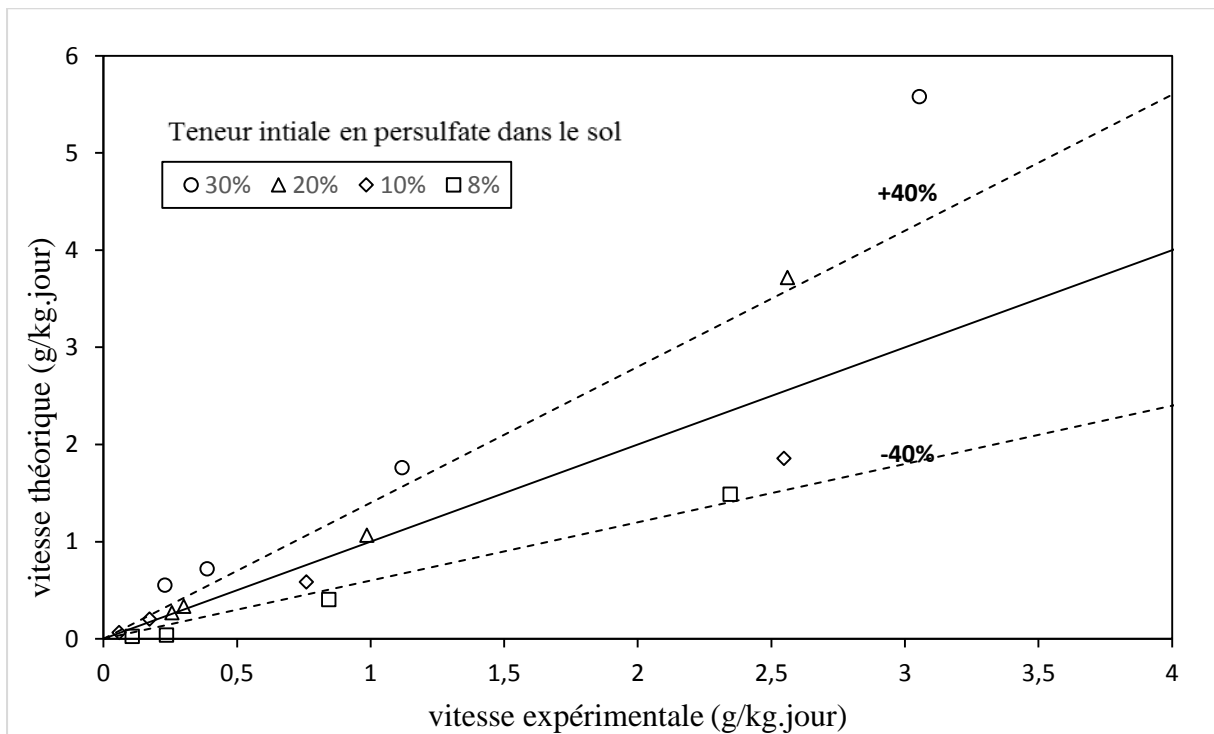
La représentation de la vitesse ( $r$ ) en fonction de  $[\text{TPH}]^a \cdot [\text{OX}]^b$  dans chaque cas nous permet d'obtenir les résultats suivants :

**Tableau 3.3: Constantes cinétiques d'oxydation des hydrocarbures totaux par le persulfate.**

[Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] <sub>0</sub> (%)	Modèle 1		Modèle 2		Modèle 3		Modèle 4	
	k <sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 1</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 2</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 3</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 4</sub>	R <sup>2</sup>
8	0,001	0,976	0,00001	0,882	0,00003	0,920	0,0000004	0,837
10	0,0008	0,996	0,000008	0,970	0,00003	0,979	0,0000003	0,931
20	0,0004	0,981	0,000002	0,871	0,00001	0,879	0,00000007	0,789
30	0,0003	0,995	0,000001	0,941	0,00001	0,902	0,00000004	0,841

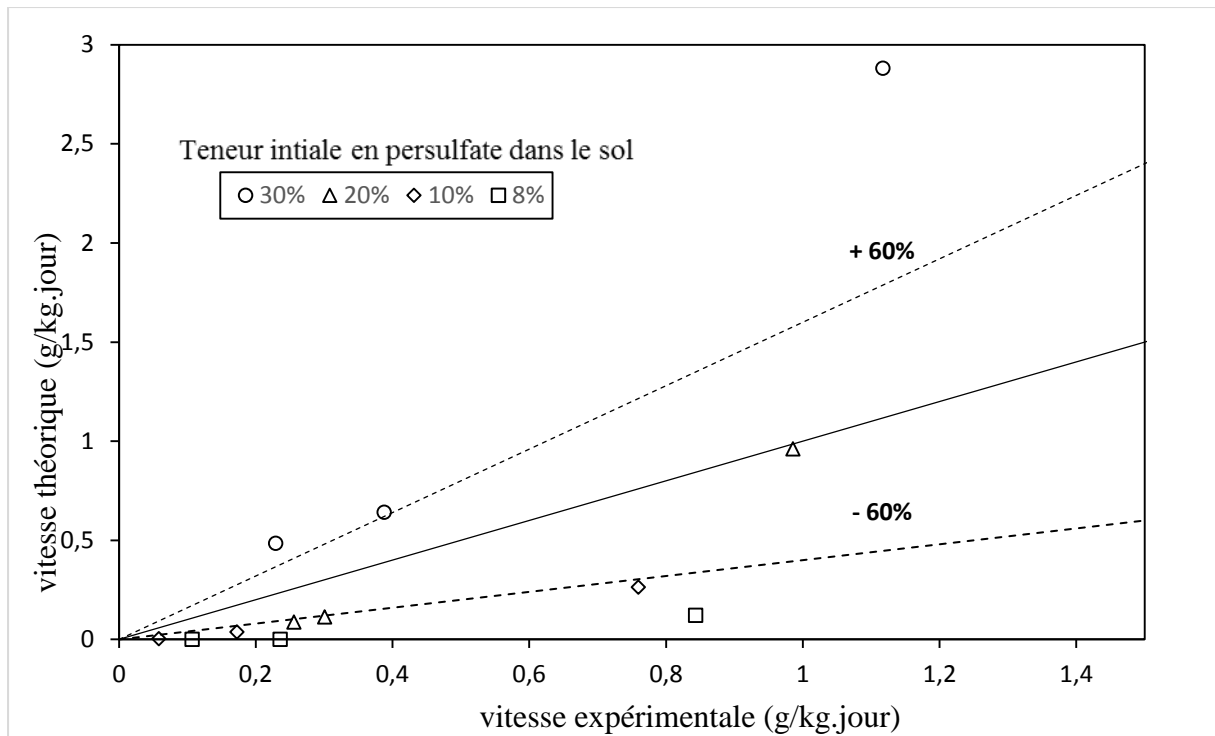
Les coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>) déterminés par régression linéaire (qui sont plus proches à 1) indiquent que le modèle cinétique de dégradation de second ordre est le mieux adapté pour décrire l'oxydation des hydrocarbures du sol par le persulfate.

D'autre part, les résultats du tracé de la variation de la vitesse de dégradation théorique en fonction de la vitesse expérimentale (Figures : 3.15, 3.16 3.17, 3.18) confirment que le modèle 1 pourrait être envisagé.

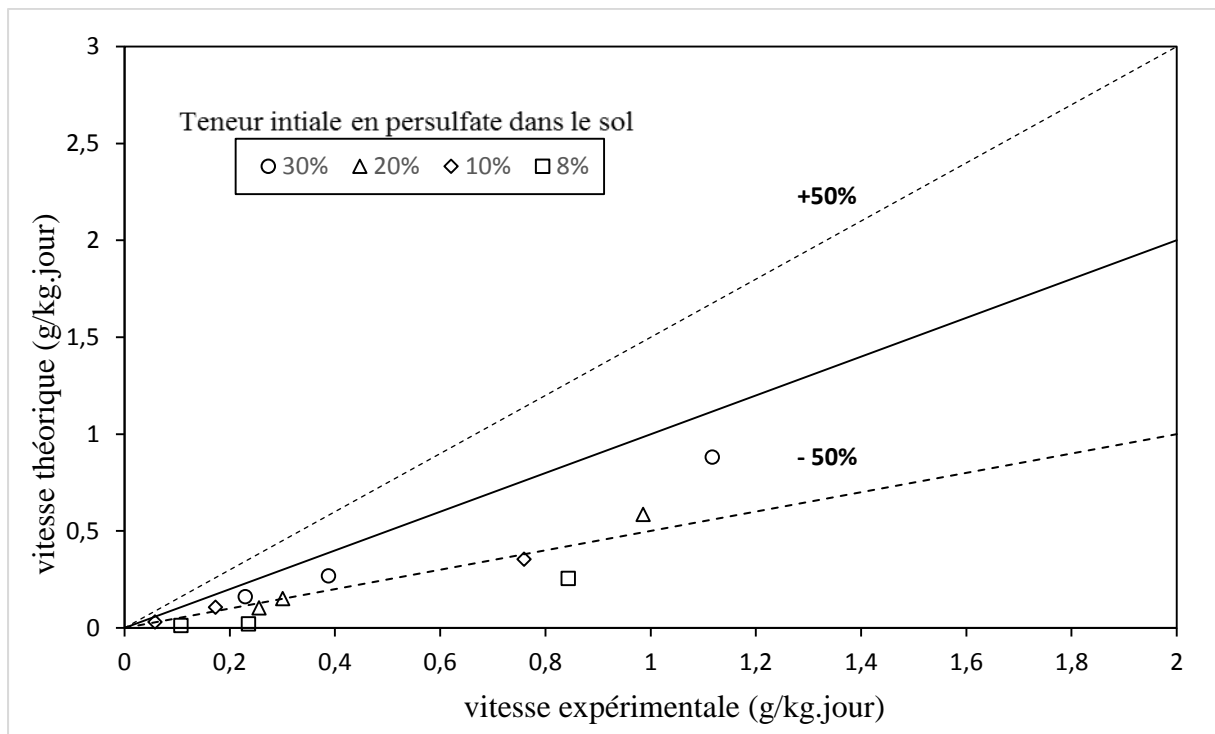


**Figure 3.15 : Comparaison des vitesses de dégradation expérimentale et théorique pour le modèle 1 dans le cas de persulfate**

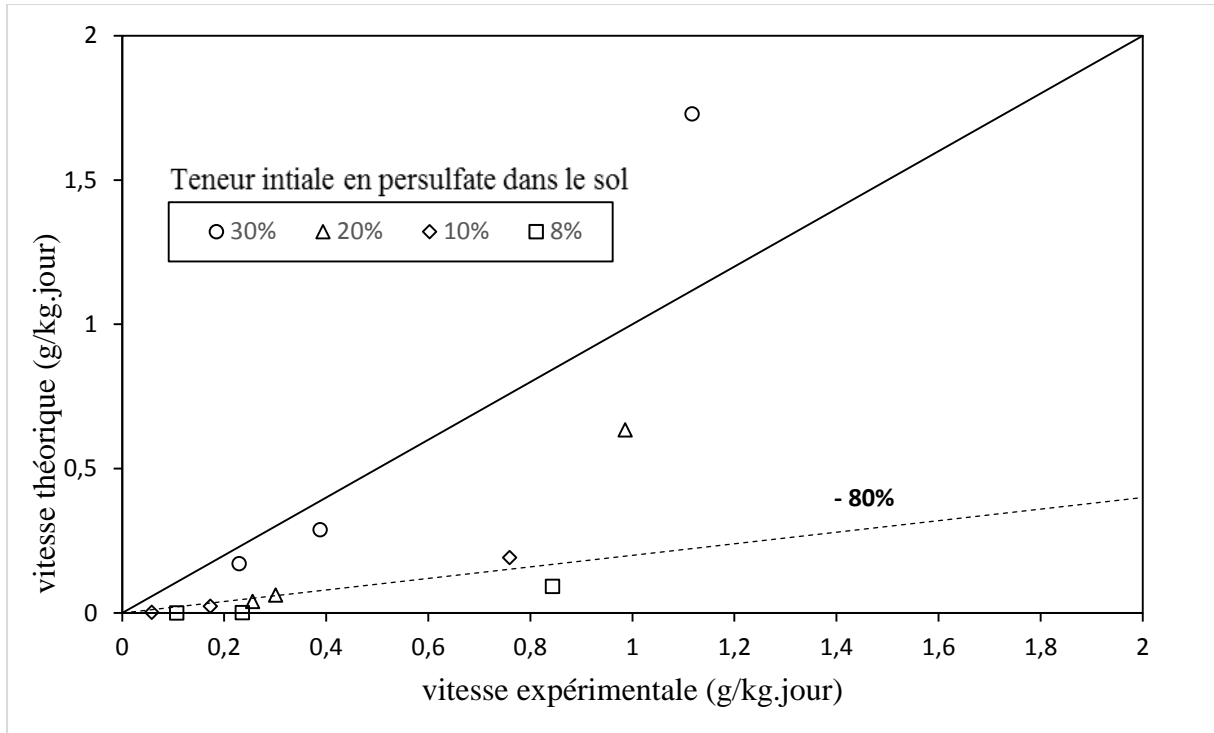




**Figure 3.16: Comparaison des vitesses de dégradation expérimentale et théorique pour le modèle 2 dans le cas de persulfate**



**Figure 3.17 : Comparaison des vitesses de dégradation expérimentale et théorique pour le modèle 3 dans le cas de persulfate**



**Figure 3.18: Comparaison des vitesses de dégradation expérimentale et théorique pour le modèle 4 dans le cas de persulfate**

Le persulfate est un oxydant utilisé que récemment dans le traitement des sols et souvent combiné aux réactifs Fenton conventionnel ou modifié. Aussi, peu d'études et par conséquent d'informations sont consacrées à la cinétique de dégradation des produits pétroliers par le persulfate.

**Yen et al.** (2011) ont mis en évidence, à l'échelle laboratoire, l'action oxydative du persulfate caractérisée par une cinétique du premier ordre ( $k_{\text{gasoil}} = 1.40 \cdot 10^{-2} \text{jour}^{-1}$   $R^2 = 0.959$ ) dans le cas d'un sol pollué par du gasoil (5g/kg) traité par du persulfate à raison de 20%.

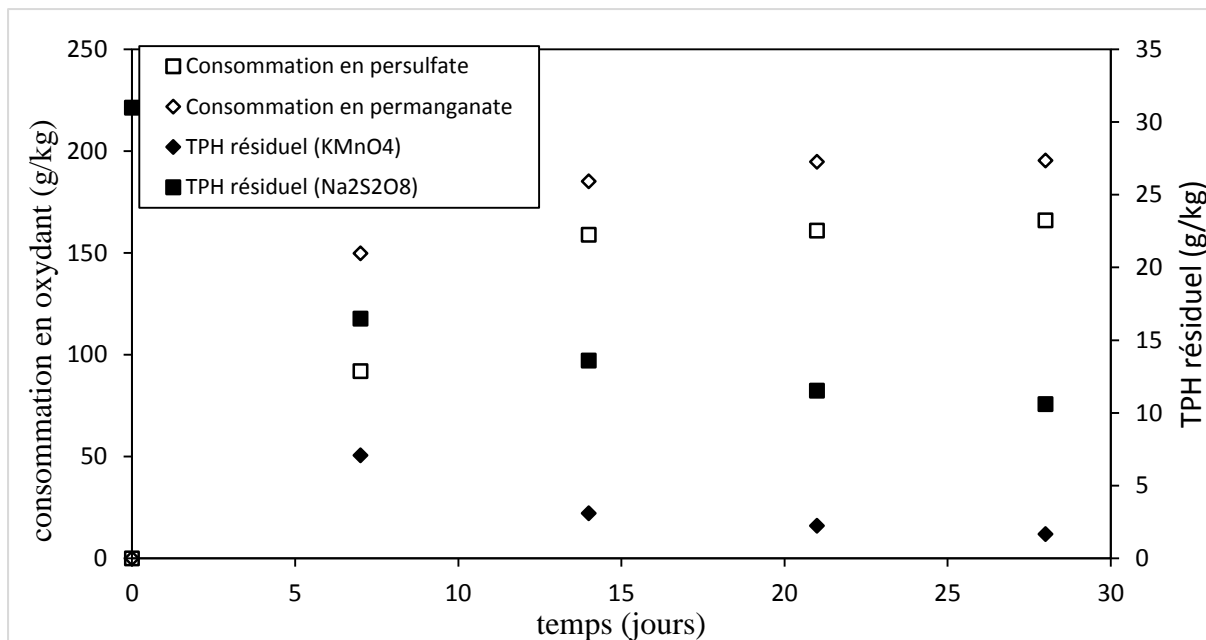
Dans le cas de traitement in situ, l'oxydation par le persulfate ( $k_{\text{gasoil}} = 0,65 \cdot 10^{-2} \text{jour}^{-1}$   $R^2 = 0.992$ ) est favorisée pour les forts taux d'oxydant (20%) (**Yen et al, 2011**).

### 3.2.4. Comparaison entre les deux oxydants

Le potentiel d'oxydoréduction d'un oxydant reflète sa capacité à oxyder les contaminants du sol. Le potentiel d'oxydoréduction du persulfate étant supérieur à celui du permanganate laisserait penser à de meilleurs taux d'abattement de la pollution dans le cas du persulfate comparé à ceux obtenus avec le permanganate.

L'étude de la remédiation du sol étudié par oxydation chimique montre que le persulfate de sodium est moins efficace que le permanganate de potassium, les taux d'abattements étant compris entre 58,8 et 96% dans le cas du permanganate tandis que pour le persulfate les taux sont compris entre 33 et 65,8 %.

Cela peut s'expliquer par une consommation moins importante d'oxydant qui se traduit des taux d'abattement et des vitesses plus lentes de dégradation des hydrocarbures dans le cas du persulfate que celui du permanganate. 46% de persulfate ont réagi alors que 76% de permanganate a réagi au bout d'une semaine pour une dose de 20% (figure III.18)



**Figure 3.19: Comparaison entre les deux oxydants pour une dose de 20%**

L'efficacité du permanganate peut aussi s'expliquer par le fait qu'il puisse réagir dans une large gamme de pH, contrairement au persulfate. La chute du pH pourrait être une autre raison de son efficacité limitée. En effet cet oxydant est surtout efficace en milieu basique (Block et al, 2004 ; Huling et Pivetz, 2006 ; Liang et al, 2007).

## *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

---

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la faisabilité d'un traitement par oxydation chimique dans le cas d'un sol pollué par des produits pétroliers (3%) dans des microréacteurs en phase solide et d'évaluer les performances des oxydants. A cet effet, nous avons utilisé le permanganate de potassium et le persulfate de sodium comme oxydants.

Le sol étudié a été au préalable stérilisé avec chlorure de mercure (4%) pour inhiber toute activité microbienne. Tous les essais sont réalisés avec un taux d'humidité de 30% sans modification du pH du sol durant quatre semaines.

Les essais de traitement à l'échelle de microréacteurs nous imposent l'utilisation de systèmes sacrificiels c'est-à-dire autant de réacteurs que de prélèvements à effectuer et ainsi s'affranchir des erreurs et perturbations liées au prélèvement.

Différentes masses d'oxydant sont rajoutées aux échantillons de sol de manière à obtenir des concentrations d'oxydant allant de 10 à 300g/kg sol sec.

Le suivi de l'efficacité du traitement passe par la détermination des teneurs résiduelles en hydrocarbures totaux, la consommation d'oxydant par la matrice sol mais également les mesures en conditions contrôlées, du pH ou de température et du taux d'humidité.

Dans les deux cas ; du permanganate et du persulfate, le taux d'humidité diminue au cours de traitement, cette diminution est d'autant plus importante que la dose d'oxydant introduite est élevée.

Le pH du sol pollué varie lors du traitement par oxydation chimique. Cette variation est plus importante lorsque les doses d'oxydant sont élevées dans le cas de permanganate, il augmente de 7 à 10 au cours de quatre semaines.

À l'inverse du permanganate, le pH du sol dans le cas du persulfate diminue mais demeure toujours dans le domaine de la neutralité entre 6,6 et 8,0.

Le suivi de l'efficacité du traitement est réalisé à partir des mesures de TPH par gravimétrie. Après quatre semaines de traitement, il ressort que le taux d'enlèvement des hydrocarbures le plus faible de 77% est enregistré pour une dose de 1% de permanganate. En revanche, le persulfate enregistre des taux d'abattement plus faibles, de 33% pour une dose de 2%.

Les résultats de cette étude montrent que l'oxydation par le permanganate donne le meilleur taux d'enlèvement des hydrocarbures totaux du sol de 96% comparé au persulfate avec un rendement 65,8% pour une dose de 20%. Le persulfate réagit relativement lentement.

Enfin, les performances de l'oxydation des hydrocarbures totaux du sol augmentent avec la dose d'oxydant.

Les résultats de mesure des teneurs résiduelles en oxydant dans le sol montrent que la consommation du permanganate est plus importante que celle de persulfate, ce qui explique les taux d'enlèvement les plus élevés obtenus par le permanganate.

La détermination des vitesses de consommation des hydrocarbures totaux du sol pour modéliser la cinétique de dégradation des hydrocarbures n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Dans les conditions d'essais, les résultats de mesure des teneurs résiduelles en

## *Conclusion générale*

---

oxydant ont mis en évidence l'impossibilité d'appliquer les méthodes généralement connues de la dégénérescence d'ordre.

En supposant différents modèles pour déterminer l'ordre global de la réaction, l'examen des coefficients de corrélation proches de 1 est en faveur d'un ordre global de 3 et 4 dans le cas du permanganate. A l'inverse, l'examen des constantes cinétiques indique que les modèles étudiés sont inadéquats pour décrire la cinétique de dégradation de la pollution par le permanganate. Les résultats expérimentaux présentés montrent que la vitesse d'oxydation est fortement dépendante de la concentration de  $\text{KMnO}_4$ .

Dans le cas du persulfate le modèle cinétique de pseudo premier ordre par rapport aux TPH et oxydant est plus ou moins adapté au comportement expérimental observé, dans les conditions d'essais.

## *Références bibliographiques*

**A**

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

**B**

Baize D., Jabiot B., (1995), Guide pour la description des sols. Coll. Techniques et Pratiques, INRA, Paris.

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

Belghazi A., (2006), Etude de la migration des polluants dans le sol (cas du phénol), mémoire D'ingénieur d'état à l'E.N.P.

Bennedsen L.R, Muff J., Sóggaard E.G., (2012), *Chemosphere*, 86, 1092-1097.

Block P.A., Brown R.A., Robinson D., (2004), Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate in Situ Chemical Oxidation. Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds.

Bouayad N, Flici N, 2013, Pollution des sols par les hydrocarbures aromatiques polycycliques, Projet fin d'études, Ecole nationale polytechnique, Alger.

Brinkmann D, Röhrs J., Schügerl K., (1998), Bioremediation of diesel fuel contaminated soil in a rotating bioreactor" *Chem. Eng. Technol*, vol. 21, 168-172.

Brown R.A., (2003), In Situ Chemical Oxidation: Performance, Practice, and Pitfalls. AFCEE Technology Transfer Workshop, February 24-27, 2003, San Antonio, Texas.

**C**

Calvet R., (2003), Le sol : Propriétés et fonctions. Constitution, structure, phénomènes aux interfaces, Volume 1. Editions France agricole, Dunod, 455.

Chossat J.C., (2005), La mesure de la conductivité hydraulique. Lavoisier, Paris.

Collin F., (2000), Pollution localisés des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés. Académie des sciences, rapport n°44, Edit. Tec et Doc.

Costes J. M., Druelle V., (1997), Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement; la réhabilitation des anciens sites industriels, *Revue de l'institut Français du pétrole*, 52, 425-440.

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

**D**

Dai Q., Stanley Reitsma, (2004), Kinetic study of permanganate oxidation of tetrachloroethylene at a high pH under acidic conditions. *Remediation Journal* 14, 67-79.

Dash S., Patel S., Mishra B.K., (2009), Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects. *Tetrahedron* 65, 707-739.

De Laat J., Truong Le G., Legube B. A., (2004), comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe (II) /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe (III) /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. T. G. Le, B. Legube. *Chemosphere* 55, 715-723.



De Souza e Silva, P.T., da Silva, V.L., Neto, B.d.B., Simonnot, M.-O., (2009), Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 168, 1269-1273., Paris, 2001.

Dubourguier H.C., (2000), From the laboratory to industrial scale: composting of polluted soils from former coal industry and gas plants: future research needs, Nato advanced research Workshop the utilization of bioremediation to reduce soil contamination: problems and solutions. Liblice castle, Czech Republic, June 14-19.

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

## **E**

Engels Patrick, (2002), PEDOLOGIE.

ESCTP, (1999), Technology status review: in situ oxidation. Thermo Retec Consulting Corporation, HydroGeoLogic, Inc. and Coleman Research Corporation – Energy & Environmental Group.

## **F**

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

Ferrarese E., Andreottola G., Oprea I.A., (2008), Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 152, 128-139.

Flotron V, (2004), La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires, Chemical Sciences. INAPG (AgroParisTech), French.

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

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

## **G**

Gallard H., (1998), Modélisation cinétique de la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III). Thèse de l'Université de Poitiers.

Gallard H., de Laat J., Legube B., (1998), Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New. J. Chem.*, 22, 263-268.

Gabet S., (2004), Remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présent dans les sols contaminés. Université de Limoges, thèse de doctorat.

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

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

Girard M.C, Jabiol B., Schvartz C., (2011), *Etude des sols : Description, cartographie, utilisation*. Dunod, Paris.

Gisi U., Schenker R., Schulin R., Stadelman F.X., Sticher H., (1997), *Bodenökologie* George Thieme Verlag, Stuttgart.

Gobat J.M., Aragno M., Matthey W., (2010), *Le sol vivant : Bases de pédologie- Biologie des sols*, Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse.

Gogate P.R., Pandit A.B., (2004), A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv. Environ. Res.* 8, 553–597.

Gong J., Liu Y., Sun X., (2008), O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater, *Water Search* 42, 1238-1244.

Guibet J.C, *Carburant et moteurs*, tome I, édition technipe-Paris (1987).

## **H**

Huang K.C., Hoag G.E., Chheda P., Woody, B.A., Dobbs, G.M., (2001). Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: a kinetics study. *Journal of Hazardous Materials* 87, 155-169.

Huang K.-C., Zhao Z., Hoag G.E., Dahmani A., Block P.A., (2005), Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere* 61, 551-560.

Huling S.G., Pivetz B.E., (2006). *In-Situ Chemical Oxidation – US EPA Engineering issue*, EPA/600/R-06/072.

## **I**

Ishtchenko V.V., Huddersman K.D., Vitkovskaya R.F., Part 1. Production of a modified PAN fibrous catalyst and its optimisation towards the decomposition of hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*. (242), 123–137.

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

## **J**

Jacobs J.A., Testa S.M., (2003), Design considerations for in situ chemical oxidation using high pressure jetting technology. *Soil Sediment and Water*, March/April 2003, 51-60.

## **K**

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

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

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

Kao C.M., Huang K.D., Wang J.Y., Chen T.Y., Chien H.Y., (2008), Application of potassium permanganate as an oxidant for in situ oxidation of trichloroethylene-contaminated groundwater: A laboratory and kinetics study. *Journal of Hazardous Materials* 153, 919-927.

kawahara F.K , Davila B, Al-Abed S.R, Vesper S.J, Ireland J.C et ROCK S., (1995), polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) release from soil during treatment with Fenton's reagent *Chemosphere*, 31 (9), 4131-4142.

Kesraoui Abdesslem A., Bellakhal N., Oturan N., Dachraoui M., Oturan M.A., (2010), Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes, *Desalination*. 250, 450-455.

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

Kosaric N., (2001), Biosurfactants and their application for soil bioremediation, *Food Technol. biotechnol*, 39, (4), 295-304.

Kwan W.P., Voelker B.M., (2003), Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1150-1158.

## **L**

Lecomte P., (1995), *Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines* Edit Tec Lavoisier.

Lemaire J., (2011) *Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques*, thèse de doctorat de L'INPL.

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

Levenspiel O, (1972), *Chemical Reaction Engineering*, 2nd Edition, New York: John Wiley & Sons, 578.

Liang C., Guo Y-Y., (2012), *Water Air Soil Pollut.*, 223, 4605-4614.

Liang C., Wang Z.S., Bruell C.J., (2007), Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* 66, 106-113.

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

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

## **M**

Mahmoud A.M, (2014), *Réutilisation de fluides pour le traitement de sols contaminés par des hydrocarbures et des cations métalliques*, thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ.

Marmoud A., (2006), *Cours de la physique du sol : Généralités*. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, Janvier.

Masten S.J., R Davies S.H., (1997), Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soils *contam. hydrol*, 28, 327-335.

Mirsal I.A., (2008), *Soil Pollution: Origin, Monitoring & Remediation*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.

## **N**

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

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

## **O**

Osgerby I.T., (2006), ISCO Technology Overview: Do You Really Understand the Chemistry Contaminated Soils, Sediments and Water. In: Calabrese, E.J., Kostecki, P.T., Dragun, J. (Eds.). Springer US, 287-308.

Oturan N., Trajkovska S., Oturan M.A., Couderchet M., Aaron J.J., (2008), Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton", *Chemosphere*. 73, 1550-1556.

## **P**

Pignatello J. J., (1992), Dark and Photoassisted Fe<sup>3+</sup> Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26, 944-951.

Pongcharoen K., Kaiyavongand T., Satapanajaru, (2012), Remediation of Petroleum Hydrocarbon contaminated Soil Slurry by Fenton Oxidation C. *World Academy of Science, Engineering and Technology* Vol, 69.

## **R**

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

Ritter L, Solomon K.R, Forget J, (1995), A Review of the Persistent Organic Pollutants: DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordane, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Mirex, Toxaphene, Polychlorinated Biphenyls, Dioxins and Furans +, Réseau canadien des centres de toxicologie, Canada.

Robert M., (1996), *Le sol : interface dans l'environnement ressource pour le développement*, Paris.

Robert D., Malato S., (2002), Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification, *Sci. Total. Environ.* 291, 85-97.

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., (2001), Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77, 247–255.

## **S**

Schrank S.G., Ribeiro dos Santos J.N., Santos Souza D., Santos Souza E.E., (2007), Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process, *J. Photochem. Photobio A: Chem.* 186, 125-129.

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

Siegrist R.L., Urynowicz M.A., West O.R., Crimi M.L., Lowe K.S., (2001), *Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate*. Ohio, Battelle Press, 348.

Simonnot M.O., Croze V., (2008), *Procédés de traitement physiques et chimiques des sols pollués*. Techniques de l'Ingénieur, Traité J3981.

## **T**

Touzé S., Ignatiadis I., Saada A., Gaboriau H., (2005), État de l'art sur la technologie de dépollution des sols et des eaux souterraines par oxydation in situ. BRGM/RP-54096-FR.

Travina O. A., Kozlov V. N., Purmal A. P., Rod'ko I. Y., (1999), *Russian Journal of Physical Chemistry*, 73, 1215-1219.

Truong G. L., De Laat J., Legube B., (2004), Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Wat. Res.* 38, 2384-2394.

## **U**

USDA, (1999), *Soil Taxonomy: a Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. 2nd edition. Soil Conservation Service, Washington.

## **V**

Van Eldik R., Harris G. M., (1980), *Inorganic Chemistry*, 19, 880-886.

## **W**

Walling C., (1975), Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, 8, 125-131.

## **Y**

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

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

Yen Chia-Hsien , Chen Ku-Fan, Kao Chih-Ming , Liang Shu-Hao , Chen Ting-Yu, (2011), Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants, *Journal of Hazardous Materials* 186, 2097–2102.

# *Annexes*

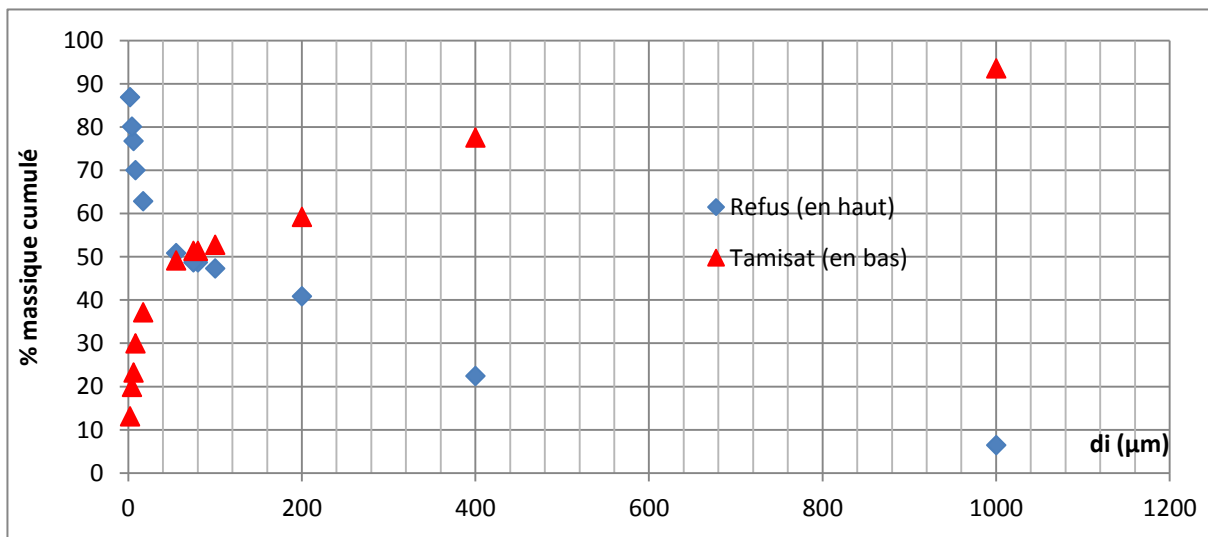
### Annexe 1 : Distribution granulométrique du solide

La granulométrie a pour objet la mesure de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses et la définition des fréquences statistiques des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié. L'essai consiste à isoler des fractions de sol suivant leur diamètre de particules, en utilisant des tamis de mailles différentes. Chaque fraction est ensuite pesée, et sa masse est rapportée à un pourcentage pondéral de la masse initiale de sol. L'analyse granulométrique a été effectuée au niveau du Laboratoire Central des Travaux Publics (LCTP) d'Hussein Dey. Cet essai s'est fait en deux étapes :

- Une analyse granulométrique par tamisage par voie humide réalisé suivant la norme NFP 94-056 qui fait appel à une série de tamis dont les diamètres varient entre 1000 et 80 $\mu$ m.
- Une analyse granulométrique par sédimentation effectuée conformément à la norme NFP 94-057 et qui consiste à suivre la vitesse de sédimentation de particules ayant des diamètres inférieurs à 80  $\mu$ m.

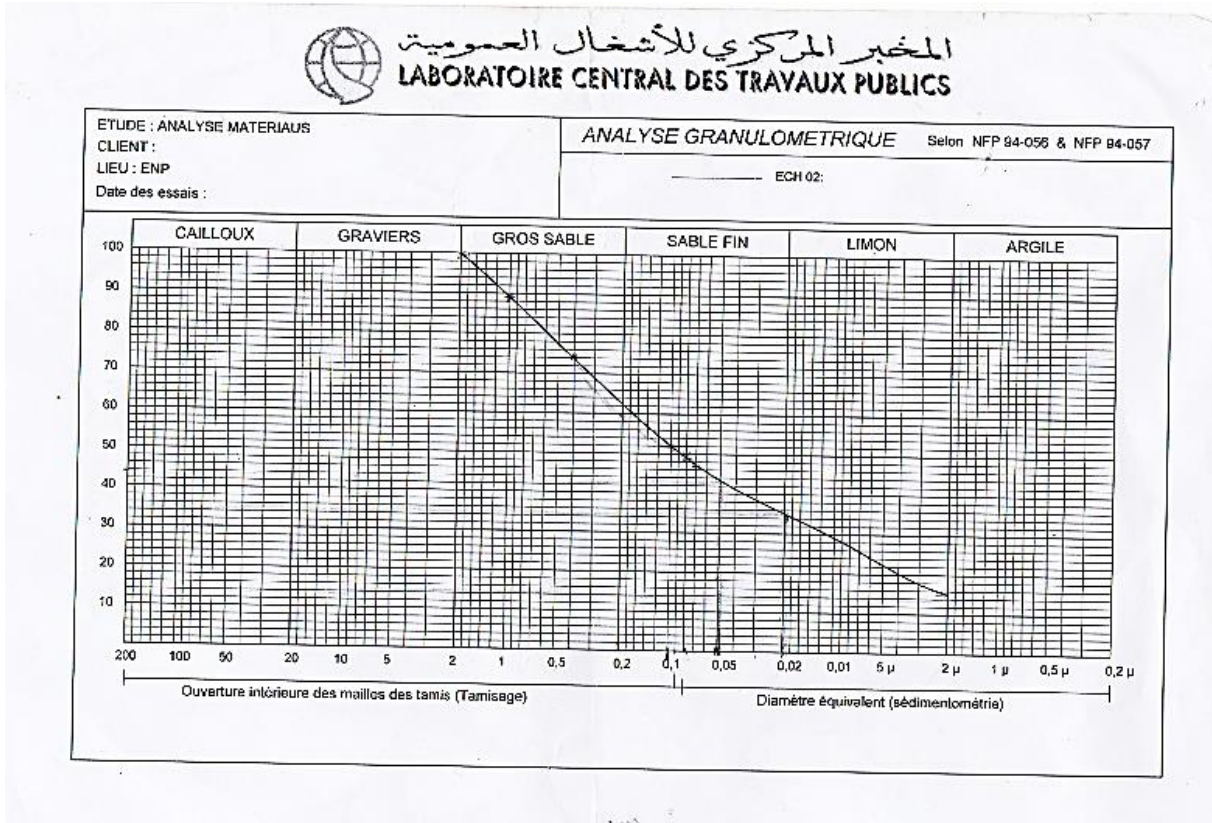
#### Résultats expérimentaux :

La figure suivante représente la distribution granulométrique cumulée des particules du sol



Le graphique suivant représente la distribution granulométrique par tamisage et sédimentométrie





**Figure 2 :** Analyse granulométrique du solide par tamisage et sédimentométrie du LCTP

L'hétérogénéité est déterminée à partir de la courbe granulométrique. C'est une propriété importante qui peut être quantifiée par le calcul du coefficient d'uniformité CU défini par l'expression suivante :

$$CU = \frac{d_{60}}{d_{10}}$$

Avec :  $d_{10}$  : diamètre correspondant à 10% des particules du sol ( $\mu\text{m}$ ).

$d_{60}$  : diamètre correspondant à 60% des particules du sol ( $\mu\text{m}$ ).



## **Annexe 2 : Extraction des hydrocarbures par ultrason**

L'extraction double des hydrocarbures du sol a été réalisée dans un appareil à ultrason de modèle Bioblock Scientifique (88155) suivant le protocole :

- 2g de sol contaminé à analyser sont introduits dans un Erlenmeyer de 50mL pour être mélangés avec 1,5g de sulfate de sodium,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ;
- Ajouter 12mL de solvant dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ;
- Mettre le mélange sol solvant dans la cuve de l'ultrason pendant 10 minutes pour un premier lavage ;
- L'extrait 1, mélange d'hydrocarbures et de solvant, est séparé de la phase solide (sol) à l'aide d'un papier filtre ordinaire et est récupéré dans un tube bien fermé ;
- -Effectuer un deuxième lavage du sol avec 6ml de dichlorométhane par ultrason pendant 10 minutes et récupérer l' extrait 2 dans le tube ;
- L'extrait contenu dans le tube est distillé dans un Rotavapeur à 40°C ;
- Après distillation, l'extrait est laissé à sécher à l'étuve pendant 48 h à 40°C pour être ensuite pesé. La quantité des hydrocarbures extraite est déterminée par différence avec la masse vide du ballon pesée initialement.

**Annexe 3 : Détermination du permanganate résiduel**

Le permanganate de potassium utilisé comme oxydant dans le traitement des sols est extrait de la matrice du sol avec 500 ml d'eau distillée par g de sol. La phase aqueuse extraite est analysée par spectrophotométrie pour déterminer la  $DO_{sol}$  à une longueur d'onde égale à 525 nm. La connaissance de  $DO_{sol}$  permet de déterminer la teneur en  $KMnO_4$  à partir de la courbe d'étalonnage déterminée au préalable suivant la relation :

$$[KMnO_4]_{sol} = \frac{DO_{sol}}{\text{Pente de la courbe d'étalonnage}} \cdot 500$$

Avec :

$[KMnO_4]$  : teneur en permanganate dans le sol g/kg de sol

**Courbe d'étalonnage**

On introduit dans une série de fioles jaugées de 100 ml les volumes suivants : 0, 1, 4, 12, 20, 30, 40, 50, 60ml de la solution étalon (solution mère à 100 mg/L de permanganate), correspondant aux concentrations suivantes : 0 ; 1 ; 4 ; 12 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 mg/l. On ajuste avec de l'eau distillée. Une couleur rose apparaît.

On effectue la lecture des densités optiques à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde égale à 525 nm. Les résultats sont regroupés dans le tableau:

**Tableau 1 : Courbe d'étalonnage du permanganate**

$[MnO_4^-]$ (mg/L)	0	1	4	12	20	30	40	50	60
DO	0	0,016	0,076	0,184	0,308	0,434	0,612	0,694	0,88

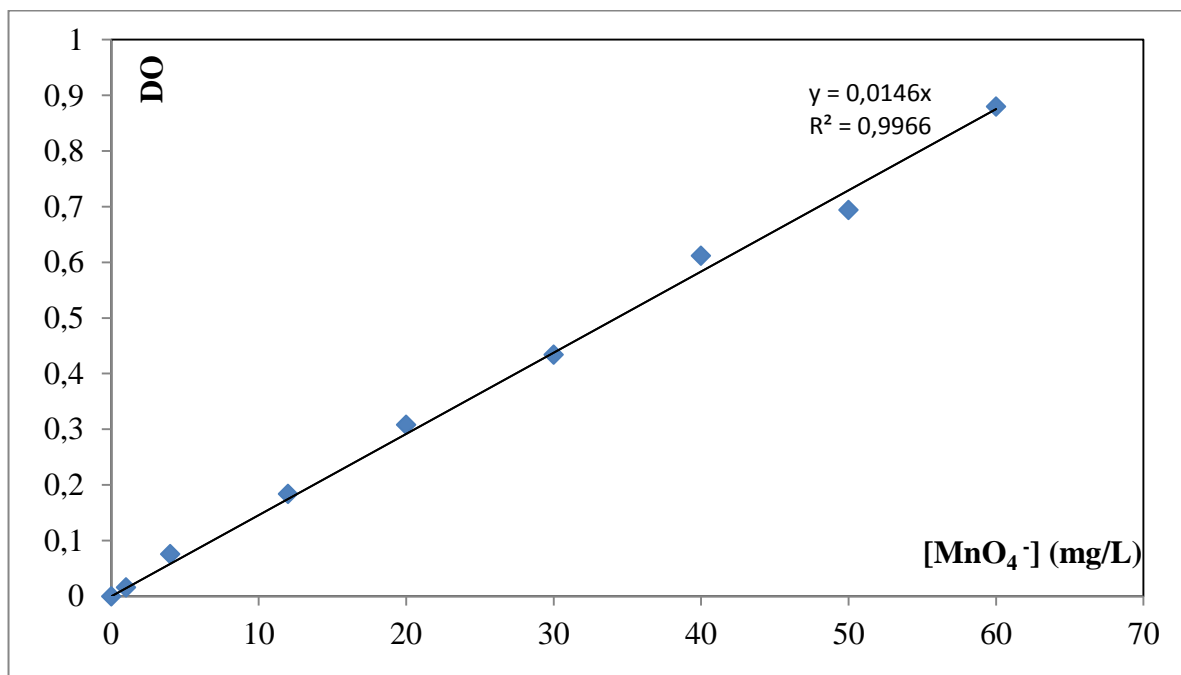


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de permanganate

#### Annexe 4 : Dosage de persulfate résiduel

Le persulfate est dosé de manière indirecte par l'ajout d'iodure de potassium (KI). L'iodure est oxydé par le persulfate en diiode ( $I_2$ ) qui est ensuite réduit par l'ajout de  $Na_2S_2O_3$ . L'empois d'amidon est utilisé comme indicateur en fin de réaction du diiode formé. En présence des espèces  $I_2$  et  $I_3^-$ , il forme un complexe de couleur bleu foncé et permet un dosage colorimétrique rapide (Liang et al., 2008).

Le persulfate de sodium est extrait de la matrice du sol avec 100 ml d'eau distillée par g de sol. Différentes quantités de KI sont ajoutées en stœchiométrie avec le persulfate aux échantillons préparés, le mélange est agité pendant 30 min. Quelques gouttes d'empois d'amidon ont été additionnées avant d'entamer le dosage de la solution préparée par le thiosulfate (0.01 mol/l). La connaissance de volume équivalent permet de déterminer la teneur en  $Na_2S_2O_8$  à partir de la relation :

$$[Na_2S_2O_8]_{sol} = \frac{C_{thios} * V_{eq}}{2 * V_{titré}} * 238 * 100$$

Avec :

$[Na_2S_2O_8]$  : teneur en persulfate dans le sol g/kg de sol.

$V_{titré}$  : Volume de la solution titrée.

$V_{eq}$  : Volume de thiosulfate à l'équivalence.